

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren  
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude,  
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

6. Folge, Band 5

Der ganzen Reihe 440. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,  
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

F. MÖGLICH  
Berlin

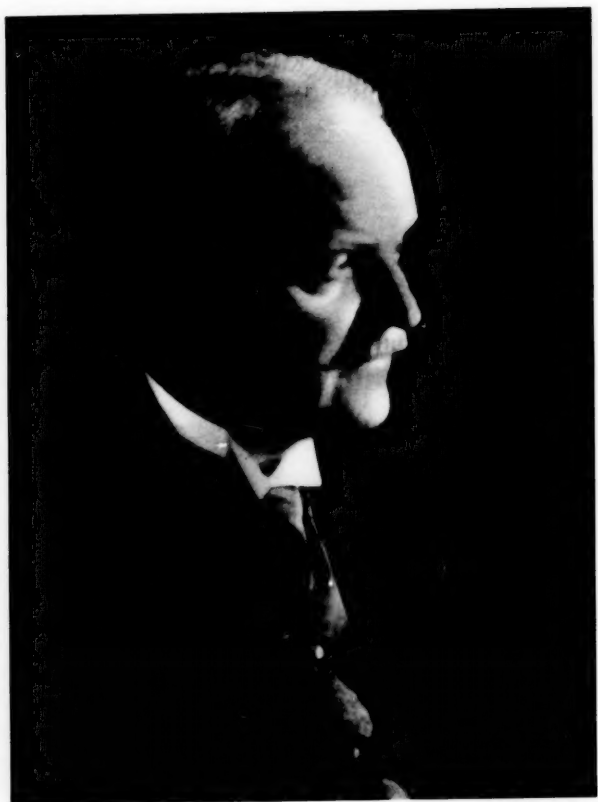
Mit 152 Abbildungen im Text



1 9 5 0

---

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



*E. Grünwieser*

\* 26. V. 1877 † 5. IV. 1949

rate  
hine  
Her  
Zeit  
ents  
Ser

in C  
nist  
17j  
war  
Er  
tun  
Ent

Ber  
im  
lich  
auc  
van  
ran  
(190  
ang

„Mi  
l. V  
Reg  
(19  
Ku  
die

(19  
and  
Exp  
Mar

Bre

## **Eduard Grüneisen †**

26. 5. 1877 bis 5. 4. 1949

Kaum  $1\frac{1}{2}$  Jahre nach dem Tode von Max Planck, ihres langjährigen Beraters und Betreuers, verloren die Annalen der Physik den Mann, der 20 Jahre hindurch — seit dem Tode von Wilhelm Wien — als geschäftsführender Herausgeber ihr Geschick zielsicher und behutsam durch gute und schlechte Zeiten geleitet hat und unter dessen Händen die ganze bis zum Jahre 1944 entstandene 5. Folge der Annalen erschienen ist. Sie wird den Namen „Grüneisen-Serie“ tragen.

Eduard Grüneisen wurde als 5. Sohn des Pfarrers Eduard Grüneisen in Giebichenstein bei Halle geboren. Das christliche Elternhaus und das humanistische Gymnasium prägten seine Jugend, — unverkennbar bis ins Alter! Was den 17jährigen zum Studium der Naturwissenschaften zog — alle andere Fakultäten waren bereits unter den Brüdern vertreten —, hat der 60jährige ausgesprochen: Er konnte sich „nichts Besseres denken, als immer mit physikalischen Fragen zu tun zu haben, bei denen entweder die Mathematik oder das Experiment sichere Entscheidungen gaben“.

Nach wenigen Semestern in Halle und Charlottenburg bezog er die Universität Berlin, wo er von Blasius, Kaufmann, Orlich, F. A. Schulze u. a. Anregungen im physikalischen Experimentieren empfing. Die Männer, die seine wissenschaftliche Persönlichkeit formten, waren Planck und E. Warburg, bei welchem er auch promovierte. Im Berliner Colloquium, an dem außer diesen F. Kohlrausch, van t'Hoff, Rubens, du Bois u. a. teilnahmen, durften damals auch die Doktoranden referieren. So kam es, daß Grüneisen schon vor Ablegung des Rigorosums (1900) von Kohlrausch eine Assistentenstelle an der Phys.-Techn. Reichsanstalt angeboten wurde, der er fast 3 Jahrzehnte lang treu blieb.

In rascher Folge wird er dort ständiger Mitarbeiter (1904), Professor und „Mitglied“ (1911), zugleich Leiter des Schwachstromlaboratoriums, nach dem 1. Weltkrieg, an dem er als Offizier bei der Funkertruppe teilnahm, Geheimer Regierungsrat und Direktor der Abteilung für Elektrizität und Magnetismus (1919), die mit 10 Laboratorien und 24 Wissenschaftlern, darunter Giebe, Goens, Kußmann, W. Meißner, Schering, Steinhaus, v. Steinwehr und Vieweg, die größte der PTR war.

Die akademische Lehrtätigkeit, beginnend mit seiner Habilitation in Berlin (1905), wird Hauptinhalt der zweiten Lebenshälfte. Nach Ablehnung mehrerer anderer Berufungen wirkt Grüneisen von 1927 an als ordentlicher Professor der Experimentalphysik und Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Marburg bis zu seiner Entpflichtung im Jahre 1947.

Dieser äußere Rahmen umschließt ein wissenschaftliches Werk von seltener Breite und Tiefe. Nach der Dissertation [1] und einer Untersuchung über das Leit-

vermögen wässriger Elektrolytlösungen zusammen mit Kohlrausch [2] greift Grüneisen ein angrenzendes Thema auf: Die innere Reibung solcher Lösungen in ihrem Zusammenhang mit der Ionenreibung. Zunächst wird — schon damals charakteristisch für Grüneisens Arbeitsweise — in sorgfältig kritischer Untersuchung das Meßinstrument vollkommen durchentwickelt, ein modifiziertes Ostwaldsches Kapillar-Viskosimeter [3]. Dann werden die Reibungskoeffizienten der Lösungen relativ zu dem des Wassers gemessen mit einer Genauigkeit, die zu äußerst geringen Konzentrationen vorzudringen gestattete, wo am ehesten einfache Zusammenhänge zu erwarten waren. Die (auf 1 g-Äquivalent bezogene) Änderung der Wasserreibung bei Auflösung eines Salzes wies, bezogen auf die Konzentration, in allen Fällen ein Minimum auf, gleichgültig ob die Lösung geringere oder größere Reibung zeigt als Wasser. Grüneisen schloß daraus, daß die Dissoziation eines Moleküls immer die Reibung der Lösung vergrößere. Er konnte durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung die Beträge angeben, um welche ein „völlig dissoziiertes“ Molekül die Reibung des Wassers verändern würde, und damit Daten schaffen, an die später zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten angeknüpft haben.

In der Geschichte der Physik wird Grüneisens Name in erster Linie mit der Erforschung der allgemeinen Zustandsgesetze der festen Körper verknüpft bleiben. Äußere Veranlassungen führten auf dieses Arbeitsgebiet.

Man hatte gefunden, daß die elastischen Dehnungen und Verkürzungen fester Körper nicht der alten Hookeschen Annahme der Proportionalität von Verformung ( $\epsilon$ ) und Spannung ( $\sigma$ ) entsprechen, sondern einem Potenzgesetz  $\epsilon = A \sigma^m$  ( $m \neq 1$ ) zu folgen scheinen. Diese Formulierung führt jedoch zu der von vornherein unwahrscheinlichen Konsequenz, daß im Grenzfall kleinster Verformung  $d\epsilon/d\sigma$  null oder unendlich wird. Kohlrausch beauftragte daher seinen Assistenten die Messung der elastischen Durchbiegung von Eisen, Messing und Schiefer bis zu den kleinsten Deformationen voranzutreiben. Die Messungen [4] zeigen klar, daß  $\epsilon/\sigma$  für  $\sigma \rightarrow 0$  stets einem endlichen Grenzwert zustrebt, daß also dem Potenzgesetz ein lineares Glied hinzuzufügen ist.

Der nächste Schritt war der Auftrag, an etwa 20 Stäben aus sehr reinen, z. T. seltenen Metallen, die an der Reichsanstalt Jaeger u. Diesselhorst für Messungen der Elektrizitäts- und Wärmeleitung verwendet hatten, die elastischen Konstanten der metallischen Elemente neu zu bestimmen. Zur statischen Messung der Dehnung und Querkontraktion wurden Interferenzapparate gebaut [5], dynamische Messungen der Eigenschwingungen wurden herangezogen; so wurden unter sorgfältigster Berücksichtigung aller Fehlerquellen Werte gewonnen, die zum Teil auch heute noch als Standardwerte gelten können [6].

Doch die Ermittlung der Materialkonstanten mit der höchsten erreichbaren Präzision konnte für den damals 30jährigen nicht Selbstzweck bleiben. Er suchte, zunächst rein empirisch, nach Zusammenhängen zwischen verschiedenartigen Eigenschaften und von da aus, mit dem Rüstzeug der kinetischen Wärmetheorie, Zugang zu der inneren Physik der festen Stoffe.

Der erste Schritt war die Auffindung der wichtigen Regelmäßigkeit, daß thermische Ausdehnung und spezifische Wärme eines Metalls, trotz der starken Temperaturabhängigkeit beider, zueinander bei allen Temperaturen im gleichen Verhältnis stehen [7]. Den auffälligen Abfall der spezifischen Wärme zu tiefer Temperatur hatte damals gerade Einstein (und später 1912 Debye) durch Anwendung von Plancks Quantenhypothese auf die thermischen Schwingungen der Atome im festen Körper verstehen gelehrt. Durch Grüneisens empirische Regel wurde in



diesen Zusammenhang die thermische Ausdehnung gestellt, die in der Einstein-Debyeschen Theorie nicht enthalten ist.

Schon vorher hatte Mie eine Theorie des festen Zustands aufgestellt, indem er für die zwischen den Atomen wirkende Anziehung und Abstoßung Kräfte ansetzte, die mit verschiedenen Potenzen vom Abstand der Atome abhängen. Er war so zu einer Beziehung zwischen Kompressibilität ( $\kappa$ ), Atomvolumen ( $V_A$ ), thermischer Volumenausdehnung ( $\alpha$ ) und dem klassischen (temperaturunabhängigen) Dulong-Petit-Wert der Atomwärme ( $C_V$ ) gelangt, die sich thermodynamisch auch in dem Satz zusammenfassen ließ: „alle einatomigen Körper erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temperaturänderung“. Grüneisen fügt, geleitet von seiner empirischen Beziehung, in Mies Theorie die durch die Quantenvorstellung verständlich gemachte Temperaturabhängigkeit sowohl der Atomwärme, wie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein [8]. So gelangt er in mehreren Schritten [9] zu einer umfassenden thermodynamischen Theorie des festen Zustands [10], die in der zweiten seinen Namen tragenden Beziehung gipfelt:

$$\frac{\alpha \cdot V_A}{\kappa \cdot C_V} = \gamma = \frac{m + n + 3}{6},$$

worin  $m$  und  $n$  die Exponenten des Anziehungs- und Abstoßungspotentials der Atome bedeuten. — Für die Konstante  $\gamma$  erweist seine Theorie noch eine andere physikalische Bedeutung: sie stellt die relative Änderung der in die Einstein-(Debye-)sche Theorie der spezifischen Wärme eingehenden (Grenz-)Frequenz der Atomschwingungen mit der relativen Volumänderung dar und ist daher noch auf eine zweite Weise experimentell zugänglich, nämlich aus der Druckabhängigkeit der Kompressibilität. Es sei hier erwähnt, daß man sich auf Grund von Bridgman's Messungen der Kompressibilität bei hohen Drucken für die wenigst kompressiblen Metalle lange Zeit mit einem Versagen der Beziehung unter diesen extremen Versuchsbedingungen abfinden mußte. Eine von Bridgman vorgenommene Neubestimmung für das als Eichsubstanz benutzte Eisen erbrachte jedoch neue Werte, die zu einer vollkommenen Bestätigung der Grüneisenschen Beziehung führen [10a].

Um 1910 war die Kenntnis, die man von der Kompressibilität fester Stoffe und insbesondere von ihrer Abhängigkeit von Temperatur oder gar Druck hatte, recht spärlich. So unternahm Grüneisen es, aus der Verlängerung von Rohren bei Innendruckerhöhung die Kompressibilität von Cu, Fe und Pt zwischen  $-190^\circ$  und  $+165^\circ \text{C}$  zu messen [11]. Auch für den Temperatur-Koeffizienten von  $\kappa$  hatte er nämlich eine einfache, noch den thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten enthaltende Beziehung zu  $\gamma$  ableiten können, die durch seine Messungen recht gut bestätigt wurde.

Es zeigt die Leistungsfähigkeit seiner Theorie des festen Zustands, wenn er auch die Sublimations- und Verdampfungswärme (und damit auch die Dampfdruckkurve), sowie die Schmelzwärme in den Kreis seiner Berechnungen einzu beziehen vermag [12]. — Als äußere Anerkennung aller dieser Leistungen erhielt Grüneisen im Jahre 1913 eine Einladung, auf dem internationalen Solvay-Kongreß in Brüssel über seine Theorie des festen Zustandes vorzutragen.

Wenn die vier durch die Grüneisensche Beziehung verknüpften Eigenschaften der festen Körper in der Gleichung als nur von der Temperatur abhängige Größen auftreten, so ist ganz davon abgesehen, daß die festen Stoffe kristallin sind. Gerade die beiden stark temperaturabhängigen Eigenschaften sind in Wahrheit anisotrop: für die thermische Ausdehnung leuchtet das ohne weiteres ein; in die spezifische Wärme geht die Kristallanisotropie insofern ein, als der Wärmeinhalt des festen Körpers in der Einstein-Debyeschen Theorie auf die Fre-

quenzen der elastischen Eigenschwingungen zurückgeführt wird und damit auf die gleichfalls anisotropen elastischen Konstanten. Das weitere Eindringen in die Zustandsgesetze der festen Stoffe mußte sich daher naturgemäß auf die Erforschung der Anisotropie der elastischen Konstanten einerseits, der thermischen Ausdehnung andererseits richten. Damit ist das Arbeitsprogramm gekennzeichnet, das Grüneisen (mit einer Reihe von Mitarbeitern) nach dem 1. Weltkrieg in Angriff nimmt.

In dieser Zeit waren gerade die Methoden zur Züchtung größerer Metalleinkristalle ausgebildet und insbesondere zur Erforschung der plastischen Verformbarkeit der Metalle benutzt worden. Grüneisen führt mit seinem langjährigen Mitarbeiter E. Goens als erster (ungefähr gleichzeitig mit Bridgman) die vollständige Untersuchung der elastischen und der Ausdehnungs-Anisotropie von Metalkristallen durch, und zwar zuerst an den nicht regulären Metallen Zink und Cadmium [13]. (Auch für die Deutung der Temperaturabhängigkeit des gleichfalls anisotropen elektrischen Widerstandes sind diese Messungen von Bedeutung.)

Im Marburger Institut werden die Untersuchungen in einer Reihe von Dissertationen fortgesetzt [14]. Dort werden die Messungen auch auf so schwer experimentell zu behandelnden Metalle wie Quecksilber [15] und die Alkalimetalle [16] ausgedehnt. Ferner wird der Rahmen der Arbeiten über den Bereich einatomiger Festkörper, auf die Grüneisens Theorie beschränkt ist, erweitert auf Kristalle mit Atomgruppenbildung wie Kalkspat oder Salmiak [14].

Eingelagert in den Fluß wissenschaftlicher Produktivität der Berliner Zeit entsteht eine Reihe von bedeutsamen Untersuchungen auf ganz andersartigen Gebieten, beginnend mit einer Arbeit, in der Grüneisen die physikalische Meßkunst auf einen seltenen Höhepunkt führt [17]. Der PTR und gleichzeitig dem National Physical Laboratory war auf der internationalen Konferenz für elektrische Einheiten und Normale (1908) die Aufgabe gestellt, das seit Jahrzehnten ruhende Problem der absoluten Ohmbestimmung mit den unterdessen weit vorgeschrittenen Mitteln der Meßtechnik erneut zu bearbeiten. Der Angriff auf die 5. Dezimale wurde von den beiden Instituten auf ganz verschiedenen Wegen vorge tragen. Bei der PTR, wo Grüneisen und Giebe sich dieser Aufgabe annahmen, auf folgende Weise: Die Selbstinduktion einer Spule wird einerseits aus ihren Abmessungen berechnet, andererseits wird sie in der Maxwell-Thomson-Bücke mit Hilfe der auf  $10^{-6}$  bekannten Kapazität eines Kondensators gemessen und somit, da der Kondensator mittels der periodischen Auflademethode „absolut“ gemessen, d. h. an die praktische Widerstandseinheit angeschlossen war, selbst auf diese zurückgeführt. Mit allen Mitteln der mechanischen und elektrischen Meßkunst, überkommenen und neu erdachten, wird Windungsradius, Ganghöhe, Drahtdurchmesser und Windungszahl gemessen und der Vergleich in der Bücke durchgeführt mit dem Erfolg, daß praktisch die gleiche Genauigkeit ( $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ ) erreicht wird wie bei den englischen Messungen und beide Ergebnisse innerhalb dieser Fehlergrenzen übereinstimmen. Das Verhältnis der elektrostatischen zu den elektromagnetischen Einheiten ergibt sich damit zu  $299790 \pm 30$  km/s, in bester Übereinstimmung mit den neuesten Messungen der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit ( $299774 \pm 11$  km/s).

Inmitten dieser schwierigen, von Grüneisen selbst als entsagungsvoll empfundenen Arbeiten, deren Auswertung erst nach dem Kriege abgeschlossen werden konnte, entsteht eine kleinere Arbeit (gleichfalls mit Giebe [18]) über die Verwendung des 3-Platten-Kondensators für Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten. Die aus den Forderungen des PTR-Betriebes erwachsene Aufgabe

wird physikalisch und mathematisch (letzteres übrigens unter Rückgriff auf eine Anregung von Planck) mit sicherem Griff gelöst.

Angeregt durch die im Kriegsdienst mit Elektronenröhren gemachten Erfahrungen greift Grüneisen (1919) ein altes, scheinbar abgeschlossenes Thema auf: Die Schallgeschwindigkeit in Gasen. Zunächst wird wieder das Meßinstrument geschaffen, ein Normaltonsender, der über 8 Oktaven hinweg beliebige Frequenzen auf  $1$  bis  $2 \cdot 10^{-1}$  genau zu vermessen erlaubt [19]. An Genauigkeit ist dieses Instrument noch heute kaum zu überbieten, seine Verwendungsmöglichkeiten sind außerordentlich und noch lange nicht erschöpft. Aus den Resonanzfrequenzen eines Zylinderresonators genau bekannter Länge wird zuerst die Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff gemessen [20]. Die Ergebnisse sind noch heute die verlässlichsten. Dann wird die Schallgeschwindigkeit in Stickstoff-Tetroxyd bestimmt [21] mit dem — von Nernst gesteckten — Ziel, die Dissoziationsgeschwindigkeit zu messen. Wenn nämlich das Dissoziationsgleichgewicht den schnellen Zustandsänderungen in der Schallwelle nicht mehr zu folgen vermag, bewirkt dies einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit, deren Frequenzabhängigkeit von Einstein berechnet worden ist. Das Ergebnis der experimentell sehr schwierigen Arbeit war: Konstanz der Schallgeschwindigkeit bis hinauf zu  $16000$  Hz, woraus sich dann eine untere Grenze der Dissoziationsgeschwindigkeit ergab. Mittelbar gaben diese Untersuchungen den Anstoß zu zahlreichen aus dem Marburger Institut hervorgegangenen Arbeiten, bei denen Dispersion des Schalles in einfachen Gasen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) festgestellt und gedeutet werden konnte.

Grüneisens Arbeiten auf dem Gebiete der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit endlich begannen schon im Jahre 1900 mit seiner Dissertation [1], die die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer, Eisen und einer Nickel-Kupfer-Legierung betraf, sowie ihr Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit und damit das Wiedemann-Franzsche Gesetz.

1913 glückte Grüneisen die Aufstellung einer einfachen Formel für den elektrischen Widerstand in tiefen Temperaturen, nach der er dem Produkt aus absoluter Temperatur und spezifischer Wärme proportional ist [22]. 1918 verbesserte er diese Formel, so daß sie auch für höhere Temperaturen brauchbar wird und einen rationellen Vergleich des Widerstandes verschiedener Metalle ermöglicht [23]. Schließlich stellte er 1930 eine neue, die Quantentheorie berücksichtigende und an Arbeiten von Brillouin anknüpfende Formel für die gesamte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes auf [24], nach der sich in tiefsten Temperaturen eine Proportionalität mit  $T^3$  statt mit  $T^4$ , wie nach älteren Formeln, ergibt. Diese neue Formel ist in ihrer Übereinstimmung mit der Erfahrung den älteren überlegen [25]. Auch die Experimente über den Druckkoeffizienten des Widerstandes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur kann Grüneisen mit Hilfe seiner Theorien überraschend gut deuten [25].

1924 konnte Grüneisen zusammen mit Goens durch sehr genaue Messungen die kristallographische Anisotropie des elektrischen Widerstandes von Zink- und Cadmiumkristallen ermitteln [26] und damit die von Voigt gegebene Theorie bestätigen.

Auf Grund umfangreicher Messungen an verschieden stark verunreinigten oder verformten Proben mehrerer Metalle gelang es Grüneisen 1926 zusammen mit Goens [27, 28] den wichtigen Satz der „isothermen Geraden“ aufzustellen, nach dem der von der Gitterstörung abhängige Wärmewiderstand solcher Proben eines Metalls bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion des zugehörigen elektrischen Widerstandes ist, wobei die Neigung der Geraden der durch die Elektronentheorie

universell bestimmten Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Konstante entspricht. Bei stärkerem Fremdmetallzusatz gehen die Geraden, wie spätere gemeinsam mit H. Reddemann [29] an metallischen Mischkristallreihen durchgeführte Untersuchungen zeigen, in charakteristische Schleifenkurven über, aus deren Verlauf sich Aufschlüsse über den Anteil der Gitterleitung am Wärmetransport gewinnen lassen.

Auch für die Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes stellten Grüneisen und Goens 1927 [27] auf Grund ihres umfangreichen Beobachtungsmaterials eine Formel auf, in die die Debyesche charakteristische Temperatur und die Atomwärme eingeht.

Die Anisotropie des thermoelektrischen Verhaltens der Zink- und Cadmium-Kristalle — besonders auffällig unterhalb  $70^\circ \text{K}$  — wurde 1927 mit Goens ermittelt [30].

In seiner Marburger Zeit hat dann Grüneisen mit mehreren Schülern an Einkristallen von Wismut, Antimon und Beryllium eingehend den Einfluß transversaler und longitudinaler Magnetfelder auf das elektrische und thermische Leitvermögen und auf die Thermokraft durchforscht [31], ein Gebiet, das — auch von anderen Seiten bearbeitet — höchst überraschende Anisotropie-Erscheinungen in tiefer Temperatur aufweist und das daher wohl noch wichtige Aufschlüsse über das feinere Verhalten der Leitungselektronen im Metallgitter zu geben verspricht.

Der größere Schülerkreis in Marburg ermöglichte es Grüneisen, sein Arbeitsgebiet erheblich zu erweitern; und zwar waren es immer experimentell schwierige oder theoretisch dunkle Fragen, die ihn reizten. So ließ er den elektrischen Widerstand der drei Modifikationen des Mangans [32] und die anomale Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Chrom untersuchen [33]. Die Tradition des Marburger Instituts aufnehmend regte er auch magnetische Untersuchungen an: es wurde der Ferromagnetismus von Chrom-Tellur und Mangan-Stickstoff [34], der Paramagnetismus von Kobaltsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln [35] untersucht, ferner die Anisotropie des Diamagnetismus von Quecksilberkristallen [36], an denen bereits außer den elastischen Konstanten auch elektrischer und thermischer Widerstand gemessen waren [37]. Eine neue Meßmethode endlich ermöglichte es, das Reflexions- und Absorptionsvermögen im Ultrarot an Kupfer, Eisen und Konstantan eine Größenordnung genauer als bisher zu messen [38], so daß eine Aussage der Drudeschen Elektronentheorie deutlich wurde, die sich früher der Prüfung entzogen hatte.

Dieses ganze imponierende wissenschaftliche Werk Grüneisens ist — ähnlich wie bei seinem großen Lehrer und Freund Max Planck — die Frucht stetigen Fleißes und niemals unterbrochener Bemühungen. Es ist einer zarten körperlichen und seelischen Konstitution abgerungen, nicht selten unter Anspannung der letzten Kräfte. Die Wissenschaft war ihm nicht ein schöner Garten, in dem es Früchte nach Wunsch und Wahl mit leichter Mühe zu ernten gilt, sondern ein Feld schwerer verpflichtender Arbeit. Stets war ihm der „Weg des geringeren Widerstandes“ verdächtig. Aber wie planvoll und gründlich wurde diese Arbeit getan! War nach langen, sorgfältigen Erwägungen alles wirklich Erforderliche beschafft — und niemals etwas darüber hinaus — und der wohl durchdachte und -besprochene Auftrag an die Werkstatt ausgeführt, so setzte die experimentelle Arbeit ein, von vornherein unter Beachtung aller erdenklichen Fehlermöglichkeiten und vor allem unter musterhafter Protokollführung, die ihm ermöglichte, auch noch nach Jahren auftauchende Zweifel zu bestätigen oder zu entkräften. Auch in den Zeiten angestrengtester Verwaltungs- oder Vorlesungstätigkeit beteiligte er sich selbst an den Messungen, notfalls — wenn etwa noch ein Rest flüssigen Wasserstoffs zu verbrauchen war — bis spät in die Nacht hinein. An allen Arbeiten, die seinen Namen

tragen, hat er nicht nur anregend und leitend, sondern aktiv mitarbeitend teilgenommen. „Vorläufige Mitteilungen“ und Vorträge über halbfertige Arbeiten liebte er nicht, und in seinen Publikationen vermied er jedes undurchdachte Wort ebenso wie die Kürze, die einem genau interessierten Leser Verständnis und Kritik erschweren. Jüngere Kollegen, Mitarbeiter und Assistenten absichtlich in irgendeiner Hinsicht zu beeinflussen, lag ihm fern; aber sie lernten — oft ohne es zu merken — fortwährend von ihm, durch sein Vorbild sowohl wie im Gespräch. Hier bewunderten sie seine Beschlagenheit und Gewandtheit in der klassischen theoretischen Physik ebenso wie die Bereitwilligkeit und Fähigkeit, sich wirklich eingehend mit der Problematik fremder Gedankengänge zu befassen. Ihm über solche zu berichten, endete stets damit, daß man sie selbst besser verstand. Das gab auch dem Marburger Colloquium, das er selbst durch fast 40 Semester mit nie erlahmender Sorgfalt und Aufmerksamkeit leitete, sein Gepräge.

Die neuen Aufgaben, die die Marburger Professur ihm stellte, machten ihm viel zu schaffen, da ihm „alles Auftreten und Reden in größerem Kreis höchst unangenehm war und schwer fiel“. So lag das Schwergewicht seiner Erfolge als akademischer Lehrer auf der Ausbildung der mit selbständigen Aufgaben in seinem Institut betrauten Schüler, weniger auf der Wirkung seiner Vorlesung, der zu folgen dem Anfänger und demjenigen, für den Physik nur ein unangenehmes Examensfach bedeutete, oft nicht leicht gemacht wurde. Was es von Grüneisen zu lernen gab, blieb solchen Hörern verborgen. Um so tiefer erfuhren es alle, die in seinem Institut arbeiteten und die, auch wenn das Thema ihrer Arbeit nicht von Grüneisen selbst gestellt war, regelmäßig und eingehend von ihm beraten wurden.

Und dies blieb oft nicht auf den wissenschaftlichen Bereich beschränkt; mancher menschliche Rat und — im geheimen — manche materielle Hilfe hat beigetragen zu der verehrungs- und liebevollen Anhänglichkeit, die fast alle ehemaligen Doktoranden mit ihrem „Geheimrat“ verband und verbindet, und die bei den regelmäßigen Winter- und Sommerfesten im Institut oder in dem herrlichen benachbarten Garten, deren stillster Teilnehmer er manchmal war, ihren oft-humorvollen, aber darum nicht weniger überzeugenden und von ihm empfundenen Ausdruck fand. Auch den Berliner Freunden, Mitarbeitern und Kollegen sind gesellige Abende bei Grüneisen in lebendigster Erinnerung. Oft stand die Musik im Mittelpunkt: Planck's unvergeßliches Klavierspiel, Frau Grüneisens Gesang oder Kammermusik, an der Grüneisen mit Geige oder Bratsche teilnahm. Wenn diesen Abenden ein besonderer Ton von heiterer und ungezwungener Beschwingtheit eignete, so war dafür vor allem bestimmend die starke Persönlichkeit von Grüneisens Gattin, die ihn in ihrer Wesensart in jeder Hinsicht auf selten glückliche Weise ergänzte.

Unter den Kollegen war der jedem Geschwätz abholde Mann der Inbegriff vornehmer Sachlichkeit und gütiger Menschlichkeit, ein Zentrum des Vertrauens vor wie nach 1933, vor wie nach 1945.

Solche Wirkungen können nicht allein auf dem kühlen und harten Boden der exakten Wissenschaft erwachsen. Nur wer Grüneisen auch erlebt hat, wie er mit Kindern umging, wie er musizierte und Musik hörte, wie er in und mit seiner Familie lebte, nur wer die bezaubernde Atmosphäre des Hauses Grüneisen geatmet hat, kannte ihn wirklich. Nur der ahnte, wo die Wurzeln der Kraft lagen, die ihn auch die schwersten Schicksalschläge — seine beiden letzten, sehr geliebten Söhne wurden ihm 1943 und 1945 entrissen — ungebrochen ertragen ließ, so daß während des kurzen Lebensabends, der ihm vergönnt war, trotz allem Schweren ein Hauch überlegener Reife und Heiterkeit von ihm ausging.



Wenn rückblickend der 60jährige bescheiden bekannt hat, „durch einige Jahrzehnte wissenschaftlicher Entwicklung belehrt worden zu sein, daß alle menschlichen Erkenntnisse dem Wandel unterworfen sind, und so auch die Beantwortung physikalischer Fragen“, so wird die Nachwelt erkennen, daß zum Beständigen in diesem Wandel die Daten und die Gesetzmäßigkeiten gehören, mit denen Eduard Grüneisen, einer der Meister der präzisen physikalischen Messung, unser Wissen bereichert hat.

E. Goens H. O. Kneser W. Meißner E. Vogt

### Literaturverzeichnis

1. Diss. Berlin 1900.
2. F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, Berl. Ber. 1904, 1215.
3. Wiss. Abh. PTR 4, 153 u. 239 (1905).
4. F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, Berl. Ber. 1901, 1086; L. Holborn u. E. Grüneisen, Ann. Physik (4) 6, 136 (1901); Z. Ver. deutsch. Ing. 46, 1840 (1902); Physik. Z. 7, 901 (1906).
5. Z. Instrumentenkd. 27, 38 (1907); 28, 89 (1908).
6. Ann. Physik (4) 22, 801 (1907); 25, 825 (1908).
7. Ann. Physik (4) 26, 211 (1908).
8. Ann. Physik (4) 26, 393 (1908).
9. Ann. Physik (4) 33, 33 (1910); 33, 65 (1910); Verh. deutsch. physik. Ges. 13, 426; 13, 491; 13, 836 (1911).
10. Ann. Physik (4) 39, 257 (1912); 55, 371 (1918).
- 10a. Vgl. J. C. Slater, Phys. Rev. 57, 744 (1940); P. W. Bridgman, Phys. Rev. 57, 111 (1940).
11. Ann. Physik (4) 33, 1239 (1910).
12. Verh. deutsch. physik. Ges. 14, 322 (1912).
13. E. Grüneisen u. E. Goens, Physik. Z. 24, 506 (1923); Z. Physik 25, 235 (1924); 29, 141 (1924).
14. H. Röhl, Z. Physik 69, 309 (1931); Ann. Physik (5) 16, 887 (1933); H. Adenstedt, Ann. Physik (5) 26, 69 (1936); H.-D. Erling, Ann. Physik (5) 34, 136 (1939).
15. E. Grüneisen u. O. Sekell, Ann. Physik (5) 19 387 (1934).
16. O. Bender, Ann. Physik (5) 34, 359 (1939).
17. E. Grüneisen u. E. Giebe, Wiss. Abh. PTR 5, 1 (1921); Ann. Physik (4) 63, 179 (1920).
18. E. Grüneisen u. E. Giebe, Verh. deutsch. physik. Ges. 14, 921 (1912).
19. E. Grüneisen u. E. Merkel, Z. Physik 1, 277 (1920).
20. E. Grüneisen u. E. Merkel, Ann. Physik 66, 344 (1921).
21. E. Grüneisen u. E. Goens, Ann. Physik (4) 72, 193 (1923).
22. Verh. deutsch. physik. Ges. 15, 186 (1913).
23. Verh. deutsch. physik. Ges. 20, 36, 53 (1918); Physik. Z. 19, 382 (1918).
24. Leipziger Vortr. 1930, 46; Ann. Physik (5) 16, 530 (1933).
25. Ann. Physik (5) 40, 543 (1941).
26. E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik 27, 250 (1924).
27. E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik 44, 615 (1927); Ann. Physik (5) 14, 164 (1932).
28. Z. Physik 46, 151 (1927); 51, 652 (1928); Z. physik. Chem. B 1, 379 (1928).
29. E. Grüneisen u. H. Reddemann, Z. techn. Physik 15, 535 (1934); Ann. Physik (5) 20, 843 (1934); H. Reddemann, Ann. Physik (5) 20, 441 u. 502 (1934); 22, 28 (1935).
30. E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik 37, 278 (1926).
31. Ann. Physik (5) 32, 219 (1938); E. Grüneisen u. J. Gieleßen, Ann. Physik (5) 26, 449; 27, 243; 28, 225; 29, 25 (1936/37); E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. Physik (5) 29, 597; 31, 714 (1937/38); E. Grüneisen u. H.-D. Erling, Ann. Physik (5) 36, 357; 38, 399; 41, 89 (1939/42); K. Rausch, Ann. Physik (6) 1, 190 (1947).
32. F. Brunke, Ann. Physik (5) 21, 139 (1934); H.-D. Erling, Ann. Physik (5) 37, 162 (1940).
33. H. Söchtig, Ann. Physik (5) 38, 97 (1940); H.-D. Erling, Ann. Physik (5) 41, 100 (1942).
34. R. Ochsenfeld, Ann. Physik (5) 12, 366 (1932).
35. H. Fahlenbrach, Ann. Physik (5) 13, 265 (1932).
36. E. Vogt, Ann. Physik (5) 21, 791 (1934).
37. O. Sekell, Ann. Physik (5) 6, 932 (1930); H. Reddemann, Ann. Physik (5) 14, 139 (1932).
38. K. Weiß, Ann. Physik (6) 2, 1 (1948); E. Vogt, Ann. Physik (6) 3, 82 (1948). Zusammenfassende Darstellungen: Rapp. 2. Conseil de Physique Solvay (Brüssel 1913). — Hdb. d. Physik Bd. X u. XIII (1926/28). — Atti d. Congr. Intern. d. Fisici, Como (1927). — Erg. d. exakten Naturwiss. 21, 50 (1945).

# ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE \* BAND 5, HEFT 1-2 \* 1949

## Über den Zusammenhang zwischen der Supraleitung und der gemischten Leitung

Von H. Welker

(Mit 7 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Es wird auf Grund theoretischer Vorstellungen des Bändermodells und an Hand experimenteller Ergebnisse gezeigt, daß nur gemischte Leiter supraleitend werden können, wobei die Größe der translatorischen Nullpunktsenergie der Leitungs-Elektronen und -Defektelektronen ein Maß für die Höhe der Sprungpunkte darstellt.

### I. Allgemeines

Wenn man von der Annahme ausgeht (Zeitschrift für Naturforschung 1948, Sommerfeldfestheft), daß die magnetische Wechselwirkung für das Zustandekommen der Supraleitung verantwortlich ist, so wird man leicht zu der Folgerung geführt, daß die Supraleitung nur bei den gemischten Leitern auftreten kann. Dabei wird unter einem gemischten Leiter ein Elektrizitätsleiter verstanden, in welchem der Ladungstransport gleichzeitig durch Elektronen und Defektelektronen erfolgt. Für die Höhe der Sprungtemperatur  $T_c$  ergibt sich dabei

$$k T_c = \text{const} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} n = \text{const} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{v_{el}}. \quad (1)$$

Hierin ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $e$  die Elektronenladung,  $m$  die Elektronenmasse,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  die Anzahl der Leitungselektronen und  $v_{el}$  das Elektronenvolumen, d. h. das einem Leitungselektron zur Verfügung stehende Volumen. Entsprechend ihrer Herleitung muß die obige Gleichung folgendermaßen interpretiert werden:

$$k T_c = \text{Const} \cdot \frac{e^2 v_1 v_2}{c^2 \delta}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $v_1$  die translatorische Nullpunktsgeschwindigkeit<sup>1)</sup> der Elektronen,  $v_2$  die der Defektelektronen und  $\delta$  den mittleren Abstand zwischen Elektronen und Defektelektronen, der wegen der Coulombschen Abstoßung eingehalten wird. Da jede der Größen  $v_1$ ,  $v_2$  und  $1/\delta$  proportional zu  $n^{1/3}$  ist, gelangt man so wieder zur ursprünglichen Gl. (1).

Unsere Formel (2) für die Sprungtemperatur drückt deutlich aus, daß für einen hohen Sprungpunkt sowohl die Geschwindigkeit der Elektronen als auch die der

<sup>1)</sup> Der Begriff der translatorischen Geschwindigkeit der Elektronen durch das Gitter wird von H. Fröhlich, „Elektronentheorie der Metalle“, Julius Springer, Berlin 1936 in Kapitel I, § 3 eingeführt und führt in Gl. (11) dortselbst zur Definition der Translationsenergie.



Defektelektronen groß sein muß. Deshalb sind nach den eingangs zugrunde gelegten Vorstellungen die einwertigen Metalle (die Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs sowie Cu, Ag, Au) von der Supraleitung ausgeschlossen, wie groß auch ihre Elektronendichten sein mögen, da hier die Elektrizitätsleitung rein elektronisch ist. Wegen der geringen translatorischen Nullpunktsbewegung sind auch alle halbleitenden Elemente von der Supraleitung praktisch auszuschließen, wobei es gleichgültig ist, ob die Halbleitung eine Eigenhalbleitung oder eine Störstellenhalbleitung ist. Die fraglichen Elemente sind B, C, Si, Ge, graues Sn, P, Sb, Bi, Se, Te. Daß die in der rechten Hälfte des periodischen Systems stehenden Metalloide nicht supraleitend werden können, ist selbstverständlich, da hier die translatorische Nullpunktschwindigkeit der Elektronen exakt gleich Null ist.

Wenn dem mathematischen Durchführungsversuch der eingangs zitierten Arbeit hinreichend Beweiskraft zukommt, so kann die Supraleitung nur in einem beschränkten Bereich der Elektronendichte auftreten. Die Notwendigkeit einer derartigen Bedingung für die Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse wird sich im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen.

In der Sprache des wellenmechanischen Bändermodells ist die Bedingung für das Auftreten der gemischten Leitung das Überlappen zweier Leitfähigkeitsbänder, wie es bei den mehrwertigen Metallen bekanntlich stattfinden kann. Wie Mott und Jones<sup>2)</sup> eingehend dargelegt haben, ist im Falle der Bandüberlappung die Streuwahrscheinlichkeit für Elektronen bzw. Defektelektronen größer, als im Falle eines einzigen Leitungsbandes, weil Übergangsmöglichkeiten von einem Band ins andere hinzukommen. Deshalb sind die gemischten Leiter schlechtere Leiter als die einwertigen Metalle. Diese Feststellung paßt gut zu der summarischen Feststellung, daß die Supraleiter im Normalzustand schlechter leiten als die bestleitenden Metalle.

Wohlgermerkt, dieser Leitfähigkeitsunterschied ist eine Angelegenheit der Relaxationsgröße  $\tau$ , der Zeit zwischen zwei Zusammenstoßen eines Leitungselektrons. Ist die schlechte Leitfähigkeit auf eine zu geringe Anzahl von Leitungselektronen zurückzuführen, wie bei den Halbleitern, oder auf zu große scheinbare Massen der Defektelektronen, wie z. B. bei den Endmetallen der Übergangsgruppe (Ni, Pd, Pt), so werden die Bedingungen für die Supraleitung wieder ungünstiger, weil sowohl geringe Dichten als auch große Massen nur zu kleiner translatorischer Nullpunktsbewegung führen. Wir kommen darauf bei der Besprechung der einzelnen Elemente nochmals zurück. Immerhin sieht man aus der bisherigen Entwicklung bereits, wie die Supraleiter eine Zwischenstellung einnehmen, so daß es schwierig ist, sie durch andere Meßgrößen zu charakterisieren.

## II. Darstellung der Lage der Supraleiter im periodischen System

Es verbleibt jetzt die Aufgabe, die noch übrigbleibenden Elemente so zu ordnen, daß die Supraleiter klar hervortreten. Eine erste derartige Ordnung wurde von K. Clusius<sup>3)</sup> vorgenommen, welcher feststellte, daß die Supraleiter im Lothar-Meyerschen Diagramm der Atomvolumina innerhalb eines Bandes gelegen sind, welches vorzugsweise die Elemente mit kleinem Atomvolumen umfaßt. Das Clusius'sche Ergebnis paßt gut zu der Eingangs zugrunde gelegten

<sup>2)</sup> N. F. Mott u. H. Jones, „The Theory of the Properties of Metals and Alloys“, Oxford 1936, Kapitel VII, § 3.

<sup>3)</sup> K. Clusius, Z. Elektrochem. 38, 312 (1932).

Vorstellung, wenn das Atomvolumen zur Dichte der Leitungselektronen umgekehrt proportional ist. Das trifft zu, wenn man die Zahl der Leitungselektronen pro Atom bei allen Elementen größenordnungsmäßig gleich 1 setzt, wobei natürlich Metalloide und Halbleiter auszunehmen sind.

Eine wesentliche Verbesserung der Darstellung erhält man, wenn man die individuellen Unterschiede der Zahl der freien Elektronen bei den verschiedenen Elementen genauer ins Auge faßt. Bei den Alkalimetallen, die wir der Übersicht halber in unser Diagramm aufnehmen wollen, obwohl sie keine gemischten Leiter sind, können wir mit ziemlicher Sicherheit die Anzahl der Leitungselektronen

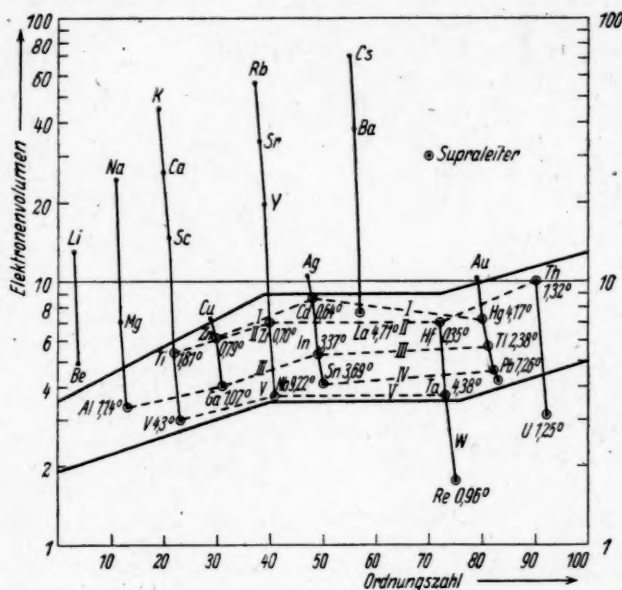


Abb. 1. Die Lage der Supraleiter im Diagramm der Elektronenvolumina

tronen  $z = 1$  setzen. Nach einfachsten Vorstellungen müßte bei den Erdalkalien das  $s$ -Band durch die beiden Valenzelektronen voll besetzt sein, so daß die betreffenden Metalle zu Isolatoren würden. In Wirklichkeit findet jedoch eine Überlappung mit den darauffolgenden Bändern statt. Dadurch werden die betreffenden Metalle wieder zu Leitern und zwar zu gemischten Leitern. Das fast vollbesetzte  $s$ -Band liefert die Defektelektronen, das darauffolgende  $p$ - bzw.  $d$ -Band die Elektronen.

Im einzelnen zeigt sich, daß bei Beryllium nach Rechnungen von Herring und Hill<sup>4)</sup> und Messungen der Emissionsspektren mit weichen Röntgenstrahlen von O'Bryan und Skinner<sup>5)</sup> das  $s$ -Band fast voll besetzt ist, so daß die Zahl

<sup>4)</sup> Nach C. C. Herring u. A. G. Hill (siehe „The Modern Theory of Solids“ von F. Seitz, Kap. X, Section 81, S. 371 u. Kap. XIII, Section 102, S. 433, Abb. 12).

<sup>5)</sup> H. M. O'Bryan and H. W. B. Skinner, Physic. Rev. 45, 370 (1934).

der Leitungselektronen (Elektronen  $z_-$  und Defektelektronen  $z_+$ ) pro Atom  $z < 1$  ist. Für die Abbildung 1 haben wir  $z = 1$  gewählt. Das auf das Beryllium folgende Bor ist ein Halbleiter mit verschwindender Elektronenzahl und wird daher nicht zur Darstellung gebracht.

Bei Magnesium und Aluminium muß nach den Messungen der genannten Autoren eine starke Überlappung zwischen dem  $s$ - und  $p$ -Band stattfinden, ganz in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel<sup>6)</sup>, wonach die Überlappung zwischen  $s$ - und  $p$ -Bändern im allgemeinen sehr stark ist. Wir setzen daher bei Magnesium  $z = 2$  und bei Aluminium  $z = 3$ . Letzterer Wert befindet sich auch in guter Übereinstimmung mit Messungen der spez. Elektronenwärme an Aluminium nach I. A. Kok und H. W. Keesom<sup>7)</sup>.

Im Gegensatz zum Magnesium ist beim Calcium die Überlappung des  $4s$ -Bandes mit dem  $3d$ -Band nach Rechnungen von Manning und Krutter<sup>8)</sup>

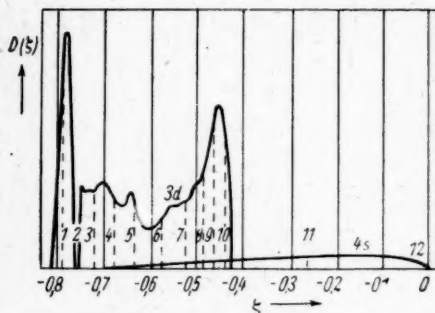


Abb. 2. Die Dichte der Energieniveaus  $D(\xi)$  als Funktion der Grenzenergie  $\xi$  von Ni und Cu nach I. C. Slater

dessen einzelne Zonen bekanntlich stark überlappen. Wir setzen daher  $z = 2$  bei Titan und  $z = 3$  bei Vanadium.

Entsprechende Elektronenzahlen setzen wir bei den homologen Reihen Sr, Y, Zr, Nb und Ba, Cp, Hf, Ta. Ein von Manning und Chodorow<sup>10)</sup> für Tantal und Wolfram berechnetes Energiespektrum (Abb. 3) gestattet uns die charakteristische Einsattelung zwischen dem Cp und dem Hf auch bei dieser Gruppe festzustellen und unsere Zählmethode zu rechtfertigen.

Wenn wir jetzt zur Betrachtung der 6-wertigen Elemente Cr, Mo, W und U übergehen, so müssen wir beachten, daß im integralen Energiespektrum der Eisen-Gruppe nach Slater eine zweite Einsattelung zwischen dem V und dem Cr, in dem der Ta-Gruppe eine solche beim W auftritt. Diese Einsattelungen sind zwar schwächer als die zwischen dem Ca und Ti einerseits und die beim Cp andererseits liegende. Immerhin deuten sie aber an, daß an dieser Stelle im  $d$ -Band Zonen aufgefüllt worden sind und die Zahl der Leitungselektronen von neuem redu-

einerseits und nach dem von Slater<sup>9)</sup> für die Eisengruppe entworfenen Energiespektrum andererseits sehr gering (vgl. die tiefe Einsattelung in Abb. 2 zwischen dem Calcium und dem Scandium). Daher wollen wir wie beim Beryllium auch beim Calcium  $z = 1$  setzen, ebenso auch beim Scandium, wo wegen des eben stattgefundenen Quasi-Bandabschlusses die Zahl der Leitungselektronen noch nicht sehr groß sein kann.

Bei dem folgenden Titan und Vanadium befindet man sich bereits inmitten des  $d$ -Bandes,

<sup>6)</sup> F. Seitz, „Modern Theory of Solids, Kap. XIII, Section 99, S. 421.

<sup>7)</sup> I. A. Kok u. W. H. Keesom, Physica 4, 835 (1937).

<sup>8)</sup> M. F. Manning u. H. M. Krutter, Physic. Rev. 751, 761 (1937).

<sup>9)</sup> I. C. Slater, Physic. Rev. 49, 537 (1936).

<sup>10)</sup> M. F. Manning and M. L. Chodorow, Physic. Rev. 56, 787 (1939).

ziert werden muß. Wir wollen jedoch die Besprechung der Elemente vom Cr bis zum Ni, vom Mo bis zum Pd, vom W bis zum Pt zurückstellen, weil sie nicht mehr mit den in diesem Kapitel angewandten einfachen Methoden erledigt werden kann.

Eine Sonderstellung nimmt das Lanthan ein, welches wir mit  $z = 3$  ansetzen und später nochmals besprechen.

Wir kommen nun zu den bereits erwähnten einwertigen Metallen Cu, Ag, Au und darauf zu den zweiwertigen Zn, Cd und Hg. Zn und Cd werden mit  $z = 1,5$  angesetzt, um den von Kok und Keesom<sup>11)</sup> bei Zn durchgeführten Messungen der spezifischen Elektronenwärme besser gerecht zu werden. Hingegen wird bei Quecksilber, welches eine ganz andere Kristallstruktur besitzt,  $z = 2$  gesetzt. Die Metalle Ga, In und Tl sind aus denselben Gründen wie das Al als 3-wertig zu betrachten. Die als 4-wertig zu betrachtenden Elemente Si und Ge sind, wie bereits erwähnt, Halbleiter. Hingegen werden weißes Sn und Pb als vierwertig angesetzt. Damit sind wir am Ende angelangt, denn die noch folgenden Elemente haben bereits alle Halbleitercharakter<sup>12)</sup>.

Wir gehen nun zu einer graphischen Darstellung über, indem wir das durch die eben bestimmten Elektronenzahlen dividierte Atomvolumen als Funktion der Ordnungszahl auftragen. Der Vollständigkeit halber haben wir das U als 4-wertig, W als 4- und Re als 5-wertig eingetragen, um alle Supraleiter zur Darstellung zu bringen, obwohl die Elektronenzahlen sicherlich nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Supraleiter sind in der Figur als Kreise, Nichtsupraleiter durch Punkte bezeichnet. Bis auf geringfügige Ausnahmen, die weiter

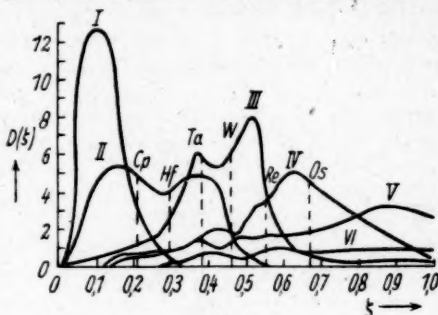


Abb. 3a

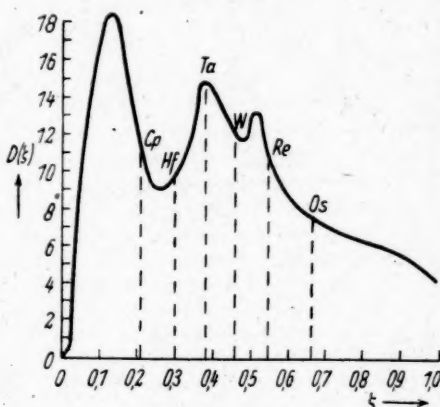


Abb. 3b

Abb. 3. Die Dichte der Energieniveaus  $D(\xi)$  als Funktion der Grenzenergie  $\xi$  der fünf  $d$ -Zonen und der  $s$ - $p$ -Zone von Wolfram nach Manning und Chodorow. a) Darstellung der einzelnen Zonen; b) Darstellung der gesamten Energiedichte (entnommen aus F. Seitz, „Modern Theory of Solids“)

<sup>11)</sup> W. H. Keesom u. I. A. Kok, Physica 1, 770 (1934).

<sup>12)</sup> Eine Ausnahme bildet eine nicht rhomboedrische Modifikation des Bi, wie sie in gewissen Legierungen auftritt und welche in unserem Diagramm Abb. 1 mit  $z = 5$  eingetragen wird.

unten besprochen werden sollen, ordnen sich die Supraleiter auf 5 Ästen (I, II, III, IV, V), von denen jeder aus homologen Elementen besteht. Die beiden oberen Äste gehören zu niedrigen Sprungpunkten (Ausnahme Hg), die drei unteren Äste gehören zu hohen Sprungpunkten, ganz in Übereinstimmung mit der Forderung, daß der Sprungpunkt zur Elektronendichte proportional sein soll.

Bezüglich der Elemente, die in diesem Diagramm über den Supraleitern liegen, kann man sich auf den Standpunkt stellen, daß die Elektronendichte nicht mehr groß genug ist, um einen meßbaren Sprungpunkt zu erzeugen. Die Elemente Cu, Ag, Au, die an sich noch sehr nahe an den Supraleitern liegen, sind, wie bereits eingangs bemerkt, auszuschließen, weil sie keine gemischten Leiter sind. Wir bemerken hierzu, daß insbesondere die Normalleitung von Gold bis  $0,05^\circ$  abgestellt ist.

In Abb. 1 liegen die Supraleiter in dem durch die beiden dicken Querlinien eingeschlossenen Bereich. (Der Grund, weshalb die Begrenzungslinien keine horizontalen Geraden sind, ist in dem Einfluß des mit steigender Ordnungszahl wachsenden Ionenvolumens zu sehen, welches ja den Platz für die Bewegung der Leitungselektronen einschränkt. Wir kommen darauf im letzten Kapitel zurück.) Wir können diesen Sachverhalt auch so interpretieren, daß die Supraleitung nur in einem begrenzten Bereich der Elektronendichte möglich ist. Diese Deutung schließt sich eng an eine neuerdings vom Verfasser auf Grund eines elektronentheoretischen Erklärungsversuchs der Supraleitung ausgesprochene Forderung.

Es scheint vielleicht auf den ersten Augenblick befremdend und unverträglich mit der Vorstellung sich überlappenden  $s$ - und  $p$ -Bänder, daß wir Zn und Cd mit  $z = 1,5$ , hingegen Ga und In mit  $z = 3$  angenommen haben. Wir weisen jedoch darauf hin, daß gerade dieser Übergang von einer ziemlich grundlegenden Änderung im Kristallsystem begleitet ist (Zn, Cd hexagonal; Ga, In rhombisch), welche sowohl ziemliche Änderungen im Fassungsvermögen der einzelnen Zonen als auch in den Überlappungsverhältnissen hervorrufen kann. Wir bemerken ferner, daß das 2-wertige Quecksilber mit rhombischem Kristallsystem den 3-wertigen Metallen Ga und In zugeordnet erscheint, während das 3-wertige Thallium mit hexagonalem Kristallsystem den zweiwertigen Zn und Cd zugeordnet erscheint.

### III. Diskussion der Elemente der Tantalgruppe

Dank der Arbeit von Manning und Choderow ist es möglich, die Auffüllung der 5 Zonen des 5- $d$ -Bandes der Tantalgruppe im einzelnen zu verfolgen. Bei der Deutung der Abb. 3 muß man jedoch beachten, daß das Umschlagen von der Elektronenleitung in die Defektleitung im allgemeinen etwas rechts von der Mitte der einzelnen Zonen erfolgt<sup>13)</sup>. Im Umschlagpunkt hat sowohl die Elektronen- als auch die Defektelektronengeschwindigkeit ein Maximum. Zur Durchführung der Deutung haben wir uns erlaubt, das in Abb. 3 dargestellte Energiespektrum sowohl für die beiden links vom Ta (Cp und Hf) als auch für die beiden rechts vom Wolfram (Rhenium und Osmium) gelegenen Elemente als verbindlich anzusehen, obwohl die Rechnungen nur für Tantal und Wolfram strengere Gültigkeit besitzen.

Mit diesen Gesichtspunkten läßt sich aus Abb. 3a folgendes entnehmen:

<sup>13)</sup> Vgl. H. Fröhlich, „Elektronentheorie der Metalle“, Springer Berlin 1936, Kap. I, § 4, S. 46.



Bei Cp eine sehr geringe ( $z_+ \ll 1$ ) Anzahl von Defektelektronen in der I-d Zone, eine normal große ( $z_- \sim 1$ ) Elektronenzahl in der II-d-Zone und sehr wenig Elektronen in den III-d-, IV-d-... Zonen. Folgerung: Cp kein Supraleiter oder nur sehr niedriger Sprungpunkt.

Bei Hf Zone I besetzt,  $z_+ \sim 1$  Elektronen in Zone II,  $z_- < 1$  Elektronen in Zone III,  $z_- > 1$  Elektronen in den folgenden Zonen. Folgerung: Hf Supraleiter mit niedrigem Sprungpunkt.

Bei Tantal Zone I besetzt,  $z_+ < 1$  Defektelektronen in Zone II,  $z_- \sim 1$  Elektronen in Zone III,  $z_- \ll 1$  Elektronen in den folgenden Zonen. Nach dem eingangs erwähnten Prinzip müssen jedoch die Defektelektronen der II-d-Zone mit einem höheren Gewicht versehen werden. Diese Deutung wird unterstützt durch das anormale Vorzeichen des Halleffekts beim Ta. Folgerung: Ta Supraleiter mit Sprungpunkt normaler Höhe.

Bei Wolfram  $z_+ \ll 1$  Defektelektronen in Zone II,  $z_+ \sim 1$  Elektronen in Zone III (Halleffekt von W anormal!),  $z_- \ll 1$  Elektronen in IV, V und VI. Folgerung: W kein Supraleiter oder nur sehr niedriger Sprungpunkt.

Bei Rhenium Zone I und II besetzt,  $z_+ \ll 1$  Defektelektronen mit hohem Gewicht in Zone III,  $z_- < 1$  Elektronen in Zone IV,  $z_- \ll 1$  Elektronen in Zone V und VI. Folgerung: Re Supraleiter mit niedrigem Sprungpunkt.

Bei Osmium Zone I, II und III besetzt,  $z_+ \sim 1$  Defektelektronen (?) in IV,  $z_- \ll 1$  Elektronen in V und VI. Folgerung: Osmium kein Supraleiter oder nur mit niedrigem Sprungpunkt.

Es ist erstaunlich, daß man auf Grund der vorhergehenden Überlegung die Supraleitung des Rheniums rechtfertigen kann, welches bekanntlich eine Sonderstellung einnimmt, um so mehr, als das Energiespektrum von Manning und Chodorow die Elektronenwärme von Ta und W nur unbefriedigend wiederzugeben vermag.

#### IV. Zusammenhang mit den Elektronenwärmen und dem magnetischen Verhalten

Die Diskussion des Zusammenhangs zwischen der spez. Elektronenwärme und der Supraleitung stößt zunächst auf die Schwierigkeit, daß eine direkte Messung nur bei ganz wenigen Elementen vorliegt, die noch dazu meist Nichtsupraleiter sind. Auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge kann man jedoch bei Supraleitern mit Hilfe von Messungen an der Schwellwertkurve diese Kenntnis wesentlich erweitern. Der maßgebliche Zusammenhang lautet  $H_c/T_c = \sqrt{\frac{2\pi}{V}} \gamma$ , wobei  $\gamma$  der Koeffizient im Sommerfeldschen linearen Gesetz für die Molwärme der Elektronen ist;  $H_c$  ist der magnetische Schwellwert am absoluten Nullpunkt,  $T_c$  die Sprungtemperatur und  $V$  das Atomvolumen. Bei Ta und W liegt außerdem eine Schätzung der Elektronenwärme auf Grund von Messungen der Leitfähigkeit vor. Die Zahlenwerte sind in Tabelle I zusammengestellt mit Angabe der Meßmethode und der Verfasser.

Um aus diesen Zahlenwerten die für uns wichtigen Schlüsse ziehen zu können, schreiben wir die auf den Fall der gemischten Leitung verallgemeinerte Sommerfeldsche Formel für  $\gamma$  an:

$$\gamma_{\text{mol}} = 3,261 \cdot 10^{-5} V^{\frac{1}{3}} \frac{z_+^{\frac{1}{2}} m_+^* + z_-^{\frac{1}{2}} m_-^*}{m} \quad (3)$$

Hierin ist  $m_+^*$  bzw.  $m_-^*$  die scheinbare Masse der Defekt- bzw. Normalelektronen. Wir haben aus Einfachheitsgründen davon abgesehen, mehr als zwei sich überlappende Bänder vorzusehen.

Aus Gl. (3) erkennen wir leicht den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Elektronenwärme. So sieht man, daß die Elektronenwärme nur langsam, nämlich mit  $z^{\frac{1}{2}}$ , mit wachsender Elektronenzahl steigt. Sind hingegen die Leitungselektronen statt auf ein Band auf zwei überlappende Bänder verteilt, so resultiert daraus schon ein merkliches Ansteigen der spezifischen Wärme größenordnungsmäßig um den Faktor 2. Größere Abweichungen nach oben sind jedoch nur zu erwarten, wenn die scheinbaren Massen  $m_+^*$  oder  $m_-^*$  infolge starker Bindung wesentlich größer als die Vakuummasse des Elektrons sind.

Da große scheinbare Massen<sup>14)</sup>, wie sie bekanntlich bei Nickel ( $m_+^* = 28 m$ ) und bei Palladium ( $m_+^* = 43 m$ ) vorkommen, nur zu einer kleinen Nullpunkts-geschwindigkeit führen, würde man im Bereich der Supraleiter zunächst Elektronen-wärmen erwarten, die etwa um einen Faktor 2 größer sind als die der einwertigen Metalle. Ein Blick auf die Tabelle 1 und das Diagramm Abb. 1 zeigt nun auch tatsächlich, das dies für die auf den Ästen I, III und IV liegenden Supraleiter zu-trifft.

Tabelle 1.  
Die spezifischen Molwärmen der Leitungselektronen einiger Metalle

	$\gamma \cdot 10^4 \text{ cal/mol grad}$		magn. Verh.	Autor	
	aus spez. W.	thermodyn.		Spalte 2	Spalte 3
Cu	1,78		diam.	Kok und Keesom	
Ag	1,6		diam.	Keesom und Kok	
Zn	~1,5		diam.	Keesom und Kok	
Hg		4,1—5,36	diam.		Mendelssohn, Misener
Al	3,48		param.	Keesom und Kok	
In		3,9	diam.		Misener
Tl		3,4	diam.		Misener
Sn	3,8—5,2	3,5	diam.	Keesom u. V. Laer	Mendelssohn
Pb		6,3	diam.		Mendelssohn
Nb		40	param.		Mendelssohn
Ta	6,2—27	19	param.	Manning u. Chodo- row aus elektr. Leitf.	Mendelssohn
Fe	12		ferro	Keesom u. Kurrel- meyer	
Ni	16,6		ferro	Keesom u. Clark	
Pd	31		param.	G. L. Pickard	
Pt	16,07		param.	Kok u. Keesom	

Bei dieser Gelegenheit bemerken wir, daß durch den Hinweis auf die gemischte Leitung sich mancher Widerspruch zwischen dem Experiment und der Theorie beseitigen läßt. So erforderte bei reiner Elektronenleitung die Erklärung des relativ hohen, von Keesom und van Laer<sup>15)</sup> gemessenen  $\gamma$ -Wertes bei Zinn die Annahme von 7,2 Leitungselektronen pro Atom, also eine Zahl, die sicher viel zu hoch ist. Der Widerspruch löst sich jedoch sofort auf, wenn man die 4 Valenz-

<sup>14)</sup> F. Seitz, „The Modern Theory of Solids“, Kap. IV, Section 29, S. 159.

<sup>15)</sup> W. H. Keesom u. P. H. van Laer, Physica 5, 193 (1938).



elektronen des Zinns auf zwei Bänder verteilt und dann nach Formel (3) die Berechnung der spezifischen Wärme vornimmt.

Daß bei Zinn wirklich ein idealer Fall von gemischter Leitung vorliegt, läßt sich besonders aus Halleffektmessungen ersehen. Bei tiefer Temperatur wird ein negatives, bei Zimmertemperatur ein positives Vorzeichen des Halleffektes gemessen. Das weist darauf hin, daß im Zinn der Einfluß der Defektelektronen ebenso groß ist wie der der Elektronen, so daß lediglich der Temperatureinfluß das Überwiegen des einen oder anderen Faktors bestimmen kann.

Mit den in Kapitel (2) zugrunde gelegten Elektronenzahlen würde man zunächst für die Supraleiter auf den Ästen II und V für die Elektronenwärme ähnliche Zahlen erwarten wie auf den Ästen I, III und IV. In Wirklichkeit sind jedoch die Werte viel größer. Zur Beseitigung dieser schein-

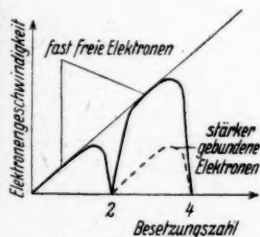


Abb. 4. Verlauf der translatorischen Nullpunktgeschwindigkeit als Funktion der Besetzungszahl  $k$  für fast freie Elektronen (Masse  $m$ ) und für stärker gebundene Elektronen ( $m^* > m$ ). Die Maxima der Kurven bezeichnen den Punkt, in welchem die Elektronenleitung in die Defektleitung umschlägt

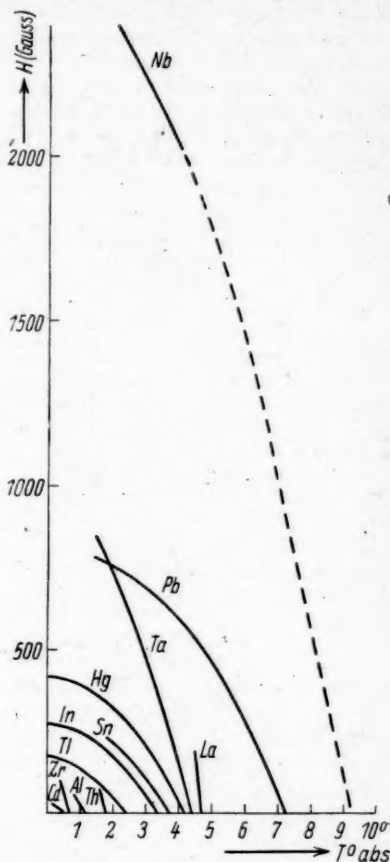


Abb. 5. Die Schwellwertkurven der supraleitenden Elemente

baren Diskrepanz gehen wir so vor: Wir nehmen an, daß allen Elektronen, welche sich außerhalb der Edelgaskonfiguration der entsprechenden Gruppe befinden, dasselbe Raumvolumen für ihre Bewegung zur Verfügung steht. Wenn wir uns diese Elektronen als frei (d. h. Elektronenmasse gleich Vakuummasse) vorstellen, so wächst ihre translatorische Nullpunktgeschwindigkeit proportional zur Wellenzahl, d. h. zur Besetzungszahl des Bandes mit Elektronen (vgl. Abb. 4). Infolge der Bragg'schen Reflexion bildet sich die Einsattelung

zwischen dem 2. und 3. Element (z. B. zwischen dem Calcium und dem Scandium). Ist man aus dem Einsattelungsbereich heraus (z. B. beim Vanadium), so steigt entsprechend der hohen Elektronenzahl (5 beim Vanadium) die Nullpunktsgeschwindigkeit auf relativ hohe Werte, so daß man relativ hohe Sprungpunkte erwarten könnte. Dies um so mehr, weil die Atomvolumina bei diesen Elementen infolge der zunehmenden Kohäsion besonders klein sind. Nun müssen jedoch die Elektronen der *d*-Bänder als relativ stark gebunden betrachtet werden, was durch  $m^*_+$  bzw.  $m^* > m$  zu charakterisieren ist. Diese vergrößerte scheinbare Masse drückt die Größe der Nullpunktsgeschwindigkeit wieder auf normale Werte herab, die durch  $z = 3$  bei V, Nb und Ta ungefähr richtig

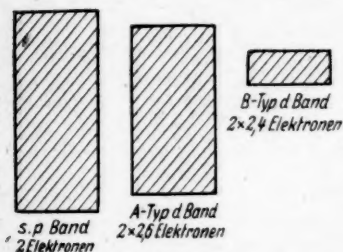


Abb. 6. Die Energiebänder der Eisenmetalle nach Pauling. Das A-Typ *d*-Band ist relativ breit und wird bei den Elementen Ti und V aufgefüllt, während das enge B-Typ *d*-Band erst bei den Eisenmetallen angefüllt wird. Nach allgemeinen Prinzipien ist die scheinbare Elektronenmasse  $m^*$  um so größer, je enger das Band ist. (Entnommen aus F. Seitz, „Modern Theory of Solids“)

teristische Eigenschaft des teilweise besetzten *d*-Bandes ist, auch in der Verknüpfung zwischen Sprungtemperatur und magnetischem Schwellwert auftritt, so müssen bei den betreffenden Metallen die *d*-Elektronen am Supraleitungs-Mechanismus wesentlich beteiligt sein.

Besonders einschneidend wirkt diese Überlegung beim Lanthan, wo die Form der Schwellwertkurve ebenfalls auf eine große spezifische Wärme schließen läßt. Da letztere kaum eine Eigenschaft der drei 5-*s-p*-Elektronen des Lanthans sein kann, müssen wir annehmen, daß im Supraleitungs-Mechanismus bei diesem Element auch die 4*f*-Elektronen der für die seltenen Erden maßgeblichen, partiell besetzten *f*-Schale mitwirken.

Die Betrachtung der Elektronenwärme vermag auch einen Aufschluß zu geben, weshalb die Endmetalle der Übergangsgruppen, das sind die Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Mo bis Pd und W bis Pt nicht supraleitend werden bzw. einen sehr tiefen Sprungpunkt haben. Wir beschränken uns auf die Metalle Ni, Pd und Pt, weil hier die Verhältnisse am besten aufgeklärt sind. Alle drei Metalle<sup>14)</sup> besitzen pro Atom etwa 0,6 Defektelektronen mit den sehr großen scheinbaren Massen 28 *m*, 43 *m* und 22 *m* und etwa 0,6 Elektronen mit normaler Elektronenmasse *m*. Diese

wiedergegeben sein dürften. Die Elektronenwärme steigt bei diesem Prozeß hingegen stark an (große Dichte der Zustände, große Massen sowohl der Elektronen als auch der Defektelektronen), in vollem Einklang mit der Erfahrung.

Die hier getroffene Einteilung der Supraleiter in zwei Gruppen (Äste I, III und IV einerseits, II, V andererseits) spiegelt sich wieder in jener bekannten Darstellung der Schwellwertkurven (Abb. 5). Man erkennt deutlich, daß die Supraleiter Cd, Hg, Al, In, Tl, Sn, Pb (auf I, III und IV liegend) eine kleines  $H_c/T_c$ -Verhältnis besitzen, während dieses bei den Supraleitern Zr, Th, Nb, Ta (auf II und V liegend) sehr groß ist.

Aus den bisherigen Überlegungen ergibt sich eine Antwort auf die schon häufig gestellte Frage nach der Natur der Supraleitungselektronen. Wenn die große spezifische Elektronenwärme, die eine charak-

relativ geringe Anzahl im Verein mit der großen Defektelektronenmasse würde einen etwaigen Sprungpunkt unter  $0,1^\circ$  abs. herabdrücken.

Unsere bisherigen Ergebnisse passen gut in ein von Pauling<sup>16)</sup> für die Übergangsmetalle entworfenes Energiespektrum (Abb. 6). Danach sollte das *d*-Band in ein breites *A*-Band und ein schmales *B*-Band aufspalten. Das schmale *B*-Band mit seinen großen, für die Supraleitung ungeeigneten Elektronenmassen würde demnach die Elektronen des Endes der Übergangsgruppe aufnehmen und auch gleichzeitig für den Ferromagnetismus verantwortlich sein:

Eine wichtige Stütze erfahren unsere vorstehenden Überlegungen durch eine Analyse des magnetischen Verhaltens. Grundsätzlich ist bei großen Elektronenmassen der von Pauli gefundene Paramagnetismus der Leitungselektronen bevorzugt, während bei kleinen Elektronenmassen das Landausche diamagnetische Glied mehr Gewicht erhält. Das sieht man, wenn man die beiden Ausdrücke für die Volumen-Suszeptibilitäten einander gegenüberstellt<sup>17)</sup>:

$$X_{\text{Pauli}} = \frac{4\pi m^* \mu^2}{h^2} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$X_{\text{Landau}} = - \frac{4\pi m^2 \mu^2}{3 h^2 m^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

( $\mu$  Bohrsches Magneton). Wenn auch in Wirklichkeit noch Zusatzglieder, herührend von den Atomrümpfen, hinzukommen, so dürfte doch das Überwiegen des Diamagnetismus auf den Ästen I, III und IV (einzige Ausnahme Aluminium) mit den kleinen scheinbaren Elektronenmassen, das Überwiegen des Paramagnetismus auf den Ästen II und V (einzige Ausnahme Zr) mit den größeren scheinbaren Massen zusammenhängen. Die starke Zunahme des Paramagnetismus gegen das Ende der Übergangsgruppen hin läuft parallel mit den besonders großen  $m^*$ -Werten bei diesen Metallen.

### V. Die Berücksichtigung des Ionenvolumens

Die bisherigen Überlegungen tragen der Gitterstruktur der Metalle insofern Rechnung, als diese für das Zustandekommen von Energiebändern überhaupt und von sich überlappenden Bändern im besonderen verantwortlich ist. Die individuellen Ionengrößen sind jedoch noch unberücksichtigt geblieben. Zu ihrer Berücksichtigung verwenden wir ein Ionenmodell, welches der Behandlung des Gitterions im Kronigschen eindimensionalen Modell eines Metalls entspricht. Wir charakterisieren also das Innere des Ions durch einen Potentialberg konstanter Höhe mit unendlich steilen Flanken. Unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge der De Broglie-Wellen der Metallelektronen größer ist als der Iondurchmesser, wird der Teil der Materiewelle, der durch das Ion hindurchgeht, nicht wesentlich geschwächt, so daß wir die Amplitude der Wellenfunktion im Inneren des Ions als konstant ansehen können. Hingegen wird beim Eintreten des Elektrons in den Potentialberg des Ions, dessen kinetische Energie weitgehend in potentielle umgewandelt. Wir präzisieren diese Aussage dahin, daß im Inneren des Ions die Geschwindigkeit des Elektrons gleich Null sein soll. Mathematisch formuliert lauten die beiden Bedingungen:

$$\psi_i = \psi_a|_{r=r_{\text{Ion}}}, \quad \frac{\partial \psi_i}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

<sup>16)</sup> L. Pauling, *Physic. Rev.* **54**, 899 (1938).

<sup>17)</sup> Vgl. H. Fröhlich, „Elektronentheorie der Metalle“, Kap. II, § 11.

wobei der Index  $i$  die Wellenfunktion im Innern des Ions kennzeichnen soll, während der Index  $a$  den Außenraum bezeichnet;  $r_{\text{ion}}$  soll der Ionenradius sein.

Nach diesem speziellen Ionenmodell verhält sich das Ion genau so wie eine leitende Kugel im elektrischen Feld. Dabei entspricht die Wellenfunktion  $\psi$  dem elektrischen Potential  $\varphi$  und die der Geschwindigkeit proportionale Ableitung  $\partial\psi/\partial x$  der elektrischen Feldstärke. Eine genauere Überlegung zeigt, daß auch eine Analogie zwischen der kinetischen Energie des Elektrons

$$E_{\text{kin}} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{2m} \int \left( \frac{\partial\psi}{\partial x} \right)^2 d\tau \quad (7)$$

und der elektrischen Feldenergie

$$W_{\text{el}} = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)^2 d\tau \quad (8)$$

besteht, wobei die Konstante  $\varepsilon$  in beiden Fällen durch die Mosottische Formel:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2 V_1/V}{1 - V_1/V} \quad (9)$$

gegeben ist. Im elektrischen Fall bedeutet  $V_1$  das Volumen des Atoms oder Ions und  $V$  das Volumen, welches dem betreffenden Atom in der Lösung zur Verfügung steht. In unserem Fall bedeutet  $V_1$  das Ionenvolumen und  $V$  das Atomvolumen.

Für die zahlenmäßige Auswertung benutzen wir die für die Ionenverbindungen von Pauling berechneten Radien der Edelgaskonfigurationen der betreffenden Elemente, obwohl natürlich deren Benutzung zur Beschreibung des Metallinneren bedenklich ist. Für die Abschätzung der bei Pauling nicht angeführten Ionenradien der Supraleiter Hf, Ta und Th haben wir uns an die von Grimm und Wolff<sup>18)</sup> angegebenen Prinzipien gehalten. Am unsichersten dürfte der Wert für Th sein. Die auf diese Weise erhaltenen Faktoren  $\varepsilon$ , die naturgemäß größer als 1 sind, liefern uns ungefähr die Vergrößerung der translatorischen Nullpunktenergie durch den Einfluß der endlichen Ionengröße. Es ist daher zweckmäßig, statt des in Abb. 1 aufgetragenen Elektronenvolumens ein reduziertes Elektronenvolumen, definiert durch

$$\text{Reduziertes Elektronenvolumen} = \frac{\text{Elektronenvolumen}}{\varepsilon} \quad (10)$$

aufzutragen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 aufgetragen. Man erkennt, daß das langsame Ansteigen der Elektronen-Volumina der Supraleiter mit wachsender Ordnungszahl bei den reduzierten Elektronen-Volumina praktisch nicht mehr statthat. Besonders groß ist die Korrektur wegen des großen Ionenvolumens beim Lanthan, so daß dieses Element einen seinem hohen Sprungpunkt entsprechenden, günstigeren Platz erhält. Bemerkenswert ist ferner, daß sich die Elemente Hg, Tl und Pb durch die Korrektur so anordnen, wie es der Höhe ihrer Sprungtemperaturen entspricht.

Auf der rechten Seite der Abb. 7 haben wir einen Temperaturmaßstab aufgetragen, wie er der Beziehung  $v_{e1} \sim 1/T_e$  entspricht. Man sieht, daß der Temperaturbereich der Sprungpunkte in Wirklichkeit etwas größer ist, als es dem Bereich der Elektronenvolumina entspricht.

<sup>18)</sup> H. S. Grimm u. H. Wolff, „Blattes Handbuch d. Physik“, XXIV/2, S. 931, 1933.

Die in diesem Kapitel abgeleiteten Ergebnisse dürften weitgehend unabhängig sein von der speziellen Art des verwendeten Ionenmodells. So würde ein Ionenmodell, charakterisiert durch die Grenzbedingung<sup>19)</sup>  $\psi = 0$  auf der Ober-

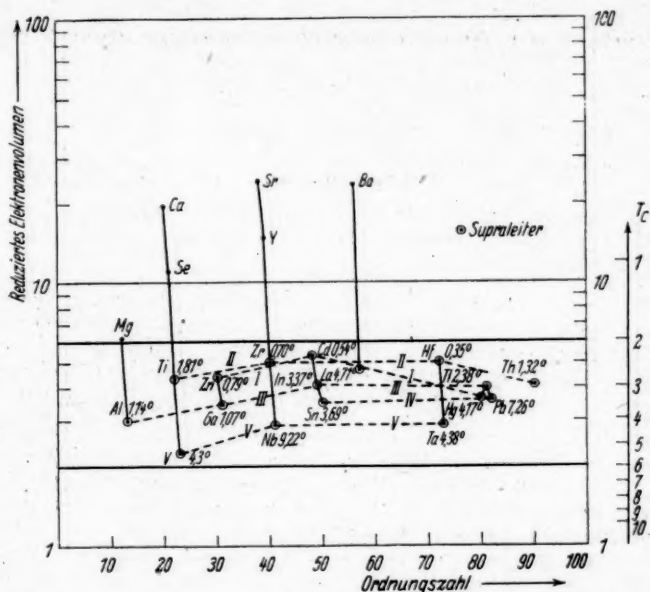


Abb. 7. Das reduzierte Elektronenvolumen als Funktion der Ordnungszahl mit Lage der Supraleiter

fläche des kugelförmig gedachten Ions, eine Korrektur in derselben Richtung liefern. Der eigentliche Vorteil des in diesem Kapitel verwendeten Modells besteht darin, daß man wegen der engen Analogie zum elektrischen Fall das interessante Fernwirkungsmitglied in der Mosottischen Formel gleich mitbenutzen kann.

Herrn Dr. Mataré danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

<sup>19)</sup> Vgl. W. Lenz, Z. Physik **56**, 788 (1929).

Vaucresson, S. et O., 8 Rue Allouard.

(Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1948.)

# **Zur Deutung der Röntgendiagramme gewisser Eiweißstoffe I**

Von Käte Dornberger-Schiff

(Mit 8 Abbildungen)

## **Inhaltsübersicht**

Manche Eiweißstoffe bilden Kristalle verschiedenen Wassergehalts, die sich durch die Anordnung der Moleküle unterscheiden, während die Moleküle selbst unverändert bleiben (Einleitung).

In der vorliegenden Arbeit werden die bei solchen Molekülkristallen zu erwartenden Röntgendiagramme diskutiert (Teil 1). Die beobachteten Erscheinungen werden gut wiedergegeben, auch diejenigen (beim Tabakmosaikvirus), die zu einem bisher unaufgeklärten scheinbaren Paradoxon geführt hatten. Auf dieser Grundlage wird eine neue Methodik der Auswertung der entsprechenden Röntgendiagramme vorgeschlagen.

Die für das Tabakmosaikvirus (Teil 2) von Bernal und Fankuchen und von Schramm vorgeschlagenen Modelle werden auf Grund der von Bernal und Fankuchen beobachteten Röntgenreflexe als unzutreffend abgelehnt. Ein spiralförmiges Modell wird vorgeschlagen, das im trockenen Gel die Grenzen einer Elementarzelle überschreitet und das Auftreten orientierter stark verdünnter Aggregate erklärt. Es findet auch eine Stütze in den Ergebnissen elektronenmikroskopischer und chemischer Forschungen.

Auch bei anderen Proteinen (Teil 3) ist anzunehmen, daß die einzelnen Moleküle im trockenen Kristall in Nachbarzellen übergreifen. Für das Tomaten Bushy Stunt Virus wird diese Annahme durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gestützt. Sie soll in einer nachfolgenden Arbeit für Haemoglobin mit der in Teil 1 entwickelten Methodik geprüft werden.

Der Anhang bringt die mathematische Behandlung zu Teil 1.

---

## **Einleitung**

### **Bisherige Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse kristallisierter Proteine**

Bei dem überaus schwierigen Problem der Aufklärung der Strukturen hochmolekularer Substanzen (Eiweißstoffe u. a.) wird der Röntgenstrukturanalyse zweifellos ein wichtiges Stück Arbeit zufallen. Es handelt sich hierbei bekanntlich um „Makromoleküle“ mit Atomgewichten von der Größenordnung 10000 bis 100000, und so ist es besonders wichtig, die Möglichkeiten der Methode bis ins letzte auszuschöpfen und insbesondere qualitative Effekte richtig zu deuten.



Von J. D. Bernal und seiner Schule<sup>1)</sup> ist in dem letzten Jahrzehnt bedeutendes Röntgenmaterial über eine ganze Reihe verschiedener Eiweißstoffe gesammelt worden. Die Raumgitter und Gitterkonstanten wurden bestimmt, und schon aus diesen Daten konnten gewisse Schlüsse auf die Abmessungen der betreffenden Eiweißmoleküle gezogen werden. Um zu weiterreichenden Schlüssen zu gelangen, war es unerlässlich, die in den Intensitäten der Reflexe liegenden Informationen heranzuziehen.

Zwei Faktoren waren für die weiteren Erfolge entscheidend: Dadurch, daß Einkristalle verwendet wurden, konnten die Reflexe eindeutig indiziert und die beobachteten Intensitäten entsprechend ausgewertet werden.

Außerdem zeigte sich bei einer Reihe untersuchter Proteine<sup>2)</sup> folgende Erscheinung: Die aus Lösung entstandenen Kristalle verändern beim Trocknen ihre Gitterkonstanten, und zwar in der Weise, daß sich eine Volumverminderung der Elementarzelle ergibt.

Bernal<sup>3)</sup> hat als erster darauf hingewiesen, daß ein Vergleich der Röntgendiagramme verschiedener Kristalle desselben Proteins zur Aufklärung der Struktur herangezogen werden könnte. Zu diesem Zweck wurden, — wo immer die experimentellen Daten dazu ausreichten — aus den Intensitäten die entsprechenden Absolutquadrate der Strukturaktoren  $|F_{hkl}|^2$  berechnet und diese als Koeffizienten von Fourier-Reihen verwendet. Wie Patterson<sup>4)</sup> gezeigt hat, steht die so entstehende „Patterson-Funktion“  $P(x, y, z) = P(\tau)$  in folgender einfacher Beziehung zur Elektronendichte  $\rho(x, y, z) = \rho(\tau)$

$$P(\tau) = \sum_h |F_h|^2 \cdot e^{2\pi i(\tau \cdot r_h^*)} = \frac{1}{V_0} \int_V \rho(\tau + w) \cdot \rho(w) \cdot dw. \quad (1)$$

Ein Maximum dieser Funktion wird also an den Stellen auftreten, deren Radiusvektoren gleich den Vektoren sind, die zwei Orte mit maximalem  $\rho$  verbinden. Die Radiusvektoren der Maxima der Patterson-Funktion werden also gleich den interatomaren Vektoren sein. Bei hochmolekularen Verbindungen werden allerdings nur jene Maxima in Erscheinung treten, die vielen interatomaren Vektoren wenigstens in guter Näherung entsprechen. Zumeist wurden die Patterson-Summationen in zwei Dimensionen durchgeführt, d. h. es wurde entweder mit den  $|F_{0ki}|^2$  als Koeffizienten die Projektion  $\int P(x, y, z) dx = P(y, z)$  oder mit den  $\sum_h |F_{hkl}|^2$  als Koeffizienten der Schnitt  $P(0yz)$  berechnet (und ähnlich für die anderen Koordinatenachsen). Vergleicht man nun entsprechende zweidimen-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die zusammenfassenden Berichte von D. Crowfoot, Chem. Rev. **28**, 215 (1941) und I. Fankuchen, Ann. Rev. Biochem. **14**, 13 (1945) und die unter 2), 3), 6), 8) und 15) zitierten Arbeiten.

<sup>2)</sup> a) Insulin D. Crowfoot, Proc. Roy. Soc. London **A 164**, 580 (1938), siehe auch D. Crowfoot und D. Riley, Nature **144**, 1011 (1939).

b) Haemoglobine verschiedener Herkunft: M. F. Perutz und O. Weisz, Nature **160**, 786 (1947), J. C. Kendrew u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. London **A 194** (1948) und die Anmerkung 8) zitierten Arbeiten.

c) Laktoglobulin (in beiden Modifikationen) siehe den zusammenfassenden Bericht von D. Crowfoot (Anm. 1).

d) Tabakmosaikvirus siehe Anm. 3).

e) Tomaten Bushy Stunt Virus siehe Anm. 15).

f) Rühengelbmosaik Virus J. D. Bernal u. C. H. Carlisle, Nature **162**, 139 (1948).

<sup>3)</sup> J. D. Bernal, I. Fankuchen u. M. F. Perutz, Nature **141**, 523 (1938).

<sup>4)</sup> A. L. Patterson, Z. Kristallogr. **90**, 517 (1935).



sionale Patterson-Diagramme von feuchten und trockenen Kristallen derselben Substanz, so findet man bei vielen Proteinen<sup>6)</sup>, daß man durch entsprechende relative Orientierung der Achsensysteme die Maxima in der unmittelbaren Umgebung des Ursprunges in beiden Fällen miteinander zur Deckung bringen kann. Dies läßt darauf schließen, daß gewisse Zusammenhänge der Atome (und zwar bis zu der Größenordnung der Gitterkonstanten) beim Übergang zu einer anderen Aggregation unverändert erhalten bleiben. Diese Zusammenhänge sollen im folgenden „Moleküle“ genannt werden, ohne daß damit eine Aussage über die Art der Bindungskräfte zwischen Atomen desselben oder verschiedener „Moleküle“ vorweggenommen werden soll. Es ist jedoch kein Zweifel, daß die hier erschlossenen „Moleküle“ von der gleichen Größenordnung sind wie diejenigen, die sich aus Molekulargewichtsbestimmungen der betreffenden Substanzen mit der Ultrazentrifuge ergeben. Es ist daher anzunehmen, daß es sich um Moleküle im Svedbergschen Sinne handelt.

In den Abb. 1 und 2 sind die Patterson-Projektionen der feuchten und trockenen Kristalle des Insulin und Haemoglobin dargestellt. Die Abb. 3 und 4 zeigen

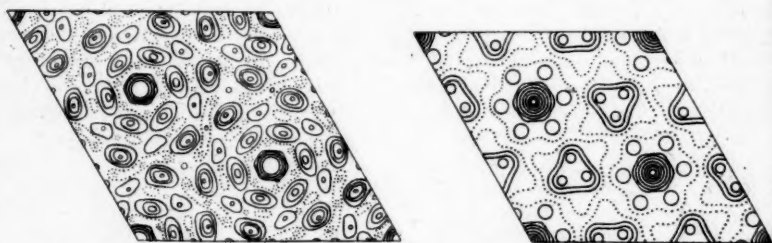


Abb. 1. Patterson-Projektion senkrecht zur sechszähligen Achse der Struktur des feuchten (links) und trockenen (rechts) Insulin nach D. Crowfoot und D. Riley, *Nature* **144**, 1011 (1939)

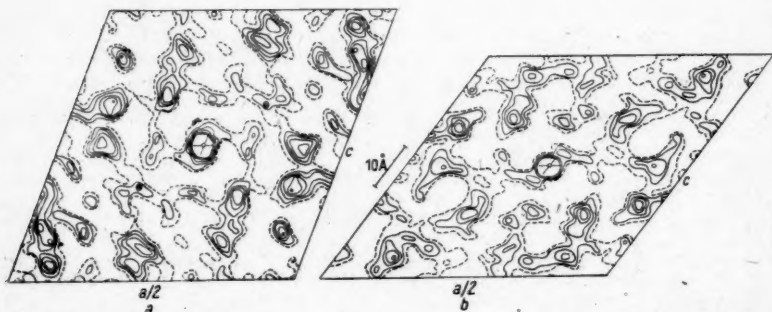


Abb. 2. Patterson-Projektion senkrecht zur zweizähligen Achse der Struktur des feuchten (links) und halbfuchten (rechts) Pferde-Methaemoglobins nach M. F. Perutz, *Nature* **149**, 491 (1942) und J. Boyes-Watson, E. Davidson und M. F. Perutz, *Proc. Roy. Soc. London A* **191**, 983 (1947)

<sup>6)</sup> Anm. 2) a, b, c, d.

jeweils mehrere Elementarzellen des feuchten und trockenen Kristalls in einem (wobei die meisten Schichtenlinien weggelassen sind) und sollen den Vergleich der verschiedenen Maxima erleichtern.

Die säuberliche Trennung der für die innere Struktur der Moleküle und der für die Anordnung der Moleküle maßgeblichen Röntgeninformation war der nächste Schritt. Ganz besonders forderte die Untersuchung des Tabakmosaikvirus<sup>6)</sup> dazu heraus, da in diesem Falle unter geeigneten Versuchsbedingungen scharfe Röntgenreflexe von Präparaten erhalten wurden, die von 100% (trockenes Gel) bis herunter zu etwa 20% (konzentrierte Lösung) Trockensubstanz enthielten. Jene Reflexe, die Netzebenenabständen von der Größenordnung der Molekülabstände entsprechen, die also unter extrem kleinen Glanzwinkeln auftreten, werden offenbar für die Molekülanordnung aufschlußreich sein, während die unter höheren Winkeln auftretenden im wesentlichen von der inneren Struktur der Moleküle abhängen werden. Um die (intermolekularen) Reflexe mit den kleinsten Glanz-

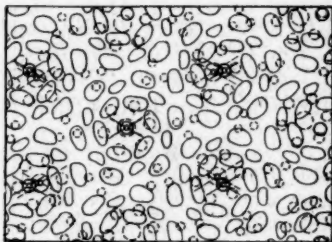


Abb. 3. Vergleich der Patterson-Projektionen der Struktur des feuchten (ausgezogene Linien) und des trockenen (gestrichelte Linien) Insulin. Die meisten Schichtlinien sind der Deutlichkeit halber fortgelassen

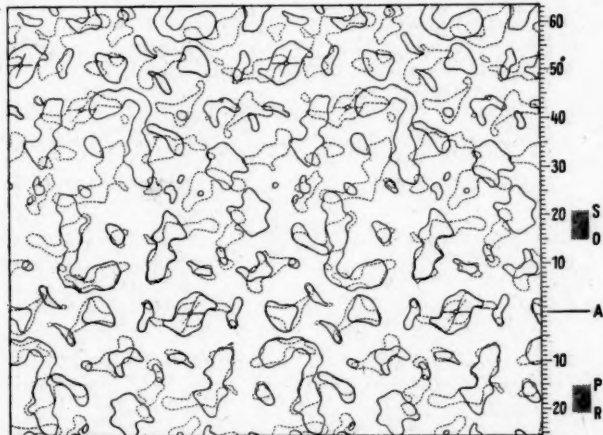


Abb. 4. Vergleich der Patterson-Projektion der Struktur des feuchten (ausgezogene Linien) und des halbfeuchten (gestrichelte Linien) Pferde-Methaemoglobins nach Perutz

winkeln vom Primärstrahl trennen zu können, mußte eine von dem üblichen abweichende Aufnahmetechnik angewandt werden (großer Abstand Kristall-photo-graphische Platte (20–40 cm), Begrenzung des Röntgenstrahls durch Spalte

<sup>6)</sup> J. D. Bernal u. I. Fankuchen, J. Gen. Physiol. **25**, 111 (1941).

statt durch Lochblenden). So konnten bis zu sieben Linien erhalten werden, deren Lage sie als die ersten Ordnungen einer hexagonalen Struktur kennzeichnen; ihr Abstand ändert sich in gesetzmäßiger Weise mit der Konzentration und entspricht einem Auseinanderrücken hexagonal angeordneter Stäbchen in Richtungen senkrecht zu ihrer Längsachse. Bei wesentlich kleinerem Plattenabstand (etwa 8 cm) ergaben sich verwaschene (intramolekulare) Beugungsbilder, die jedoch starke Schwärzungen an ganz charakteristischen Stellen aufwiesen und deren Aussehen sich mit der Konzentration nicht änderte. Dieses verschiedene Verhalten veranlaßte Bernal und Fankuchen<sup>4)</sup> zu der irrigen Annahme, daß es sich hier um zwei verschiedene Interferenzerscheinungen handle. Als dann eine Aufnahme von konzentrierter Lösung mit etwa 15 cm Plattenabstand ein den intramolekularen ähnliches Bild ergab, wobei jedoch die verwaschenen Schwärzungen in diskrete Reflexe aufgelöst erscheinen, wurde geschlossen, daß auch in der Ebene senkrecht zur Längsachse der Moleküle eine Periodizität innerhalb des einzelnen Stäbchens vorhanden sein müsse. Die Indizierung dieser Reflexe führte jedoch auf eine „intramolekulare“ Gitterkonstante  $a = 265 \text{ \AA}$ , die größer war als der (aus der intermolekularen Gitterkonstanten des trocknen Gels erschlossene) Durchmesser des Moleküls. Dieses offenkundige Paradoxon wurde zwar von Bernal und Fankuchen als solches erkannt, aber bisher nicht aufgeklärt. Sie versuchten zwar eine Deutung auf folgende Weise: Die wahre intramolekulare Gitterkonstante sei tatsächlich  $a = 88 \text{ \AA}$ . Das führe allerdings zu „gebrochenen Indizes“. Die so indizierten Reflexe seien tatsächlich Nebenmaxima der ganz-zahligen Reflexe und träten auf, weil in jedem Stäbchen nur drei Elementarzellen in der Ebene senkrecht zur Längsachse vorhanden seien. Tabelle 1 zeigt die von Bernal und Fankuchen zusammengestellten Werte in den Kolonnen 1, 2, 3 und 5. Dieser Erklärungsversuch kann jedoch nicht als geglückt bezeichnet werden. Denn die Hauptmaxima müßten mit größeren Intensitäten auftreten als die Neben-

Tabelle 1  
Röntgendaten von Tabakmosaikvirus (36proz. Lösung) nach Bernal und Fankuchen

Netzebenenabstand (Å)	Schichtlinie	( $h' k' i' l'$ ) für $a = 88 \text{ \AA}$	( $h k i l$ ) für $a = 265 \text{ \AA}$	Intensität
93	0	Fresnelsche Beugung	$\left[ \begin{smallmatrix} (2, 0, \bar{2}, 0) \\ (2, 1, \bar{3}, 0) \end{smallmatrix} \right]$	st
47	0	$\left( \frac{4}{3}, \frac{1}{3}, \frac{5}{3}, 0 \right)$	$(4, 1, \bar{5}, 0)$	st
36	0	$\left( \frac{5}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{3}, 0 \right)$	$(5, 2, \bar{7}, 0)$	st
29	0	$\left( \frac{7}{3}, \frac{1}{3}, \frac{8}{3}, 0 \right)$	$(7, 1, \bar{8}, 0)$	st
19,7	0	$\left( \frac{8}{3}, \frac{5}{3}, \frac{13}{3}, 0 \right)$	$(8, 5, \bar{13}, 0)$	m-st
22,0	2	$(2, 1, \bar{3}, 2)$	$(6, 3, \bar{9}, 2)$	m
23,0	3	$(0, 0, 0, 3)$	$(0, 0, 0, 3)$	ast
22,3	3	$\left( \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{5}{3}, 3 \right)$	$(1, 1, \bar{2}, 3)$	m-st

Die stärksten Reflexe mit noch kleineren Netzebenenabständen sind:

11,4	6	$(0, 0, 0, 6)$	$(0, 0, 0, 6)$	ast
10,3	2	$(4, 4, \bar{8}, 2)$	$(4, 4, \bar{8}, 2)$	m-st
9,1	7	$(3, 0, \bar{3}, 7)$	$(3, 0, \bar{3}, 7)$	s

maxima, fehlen aber z. B. für die Äquatorschichtlinie völlig, während die „Nebenmaxima“, d. h. Reflexe, die in Kolonne 3 gebrochene Indizes haben, mit zu den stärksten Reflexen gehören.

Diese Situation gab den Anlaß zu den folgenden Überlegungen, die die Grundlage für eine neue Methode der Auswertung der Intensitäten von Röntgenreflexen hochmolekularer Substanzen liefern sollen, sofern diese in mehreren Aggregationen vorliegen (Teil 1).

In Teil 2 sollen einige Folgerungen für die Struktur des Tabakmosavirus gezogen werden. In Teil 3 werden einige Überlegungen angedeutet, die für viele kristallisierte Proteine anwendbar sein könnten.

### 1. Zur Methodik der Röntgenstrukturanalyse kristallisierter Proteine und ähnlicher Substanzen

Der Vergleich der Patterson-Projektionen derselben Substanz in verschiedenen Aggregationen kann, wie wir gesehen haben, von Bedeutung sein, wenn wir versuchen, Informationen, die sich auf das Einzelmolekül beziehen, von solchen zu unterscheiden, die die Molekülanordnung betreffen. Ein direkterer Weg führt jedoch über die Fourier-Transform  $T_0(\mathbf{r}^*)$  des Einzelmoleküls, die sich zur Dichtefunktion des Einzelmoleküls  $\varrho_0(\mathbf{r})$  analog verhält, wie die Strukturfaktoren  $F_{hkl}$  zur Dichtefunktion  $\varrho(\mathbf{r})$  des Kristalls. Es gilt<sup>7)</sup>

$$\varrho_0(\mathbf{r}) = \int T_0(\mathbf{r}^*) e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{r}^*; \quad T_0(\mathbf{r}^*) = \int \varrho_0(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{r} \quad (2)$$

analog zu

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_{h_i} F_{h_i} e^{2\pi i(\mathbf{r}h_i a_i^*)}; \quad F_{h_i} = \int \varrho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{r}h_i a_i^*)} d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Denken wir uns die Translationen des Kristallgitters (bei starr gedachtem Molekül) veränderlich und lassen sie bis ins unendliche wachsen, so geht in der Grenze (3) in (2) über.  $T_0$  ist eine kontinuierliche Funktion des reziproken Raumes. Im Anhang wird ausführlich gezeigt, daß die  $F_{hkl}$  die Werte der Fourier-Transform an den Gitterpunkten des reziproken Raumes  $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  annehmen, und wie die Anwesenheit des Wassers zwischen den Molekülen in den feuchten Kristallen auf einfache Weise berücksichtigt werden kann.

Aus diesen Vorstellungen ergibt sich zwanglos die Erklärung der beim Tabakmosaikvirus beobachteten Erscheinungen und die Auflösung des scheinbaren Paradoxons. Beobachtet wurden als „intramolekulare Diagramme“ verwaschene, von der Verdünnung unabhängige Beugungsbilder, während die überaus scharfen „intermolekularen Reflexe“ eine von der Verdünnung abhängige Gitterkonstante ergaben. Die intramolekularen Diagramme sind unter Versuchsbedingungen aufgenommen, die eine Auflösung der einzelnen Reflexe nicht gestattet, es werden aber an den Stellen, die hohen Werten der Transform entsprechen, starke Schwärzungen auftreten. Die intermolekularen Diagramme hingegen geben nur die ersten Ordnungen der Reflexe, lassen daher zwar die Änderung der Gitterkonstanten, nicht aber die Fourier-Transform deutlich erkennen.

Es ist, als ob man ein und dasselbe Bild mit Rasterdruck verschiedener Rastergröße reproduzieren würde: Unter Bedingungen, unter denen die einzelnen Punkte

<sup>7)</sup> Eine ausführliche Erklärung der verwendeten Zeichen finden sich im Anhang.

des Druckes miteinander verschwimmen — bei den intramolekularen Aufnahmen — erscheint das Bild unverändert. Betrachten wir jedoch kleine Ausschnitte, so daß wir nur einige wenige Punkte im Blickfeld haben, so wird die Änderung des Rasters (der Gitterkonstante) offenbar.

Das „intramolekulare“ Röntgendiagramm der 36proz. Lösung ist das einzige von Bernal und Fankuchen erhaltene Diagramm, das sowohl das typische intramolekulare Gesamtbild, als auch das „Raster“ erkennen läßt. Die aus dem Raster erschlossene Gitterkonstante von 265 Å ist die intermolekulare und stimmt mit der für den angegebenen Prozentgehalt zu erwartenden gut überein. In Spalte 4 der Tabelle 1 sind die sich daraus ergebenden Indizes der angeführten Reflexe angegeben.

Das scheinbare Paradoxon beruht also darauf, daß angenommen worden war, es gäbe zweierlei nebeneinander bestehende Interferenzerscheinungen, intermolekulare und intramolekulare und daß das Auftreten scharfer Reflexe auf einem intramolekularen Diagramm auf eine Periodizität im Aufbau des einzelnen Teilchens schließen ließe.

Die oben beschriebenen Beziehungen lassen sich einer Methodik der Auswertung zugrunde legen, die Schlüsse auf die Dichteverteilung des einzelnen Moleküls zuläßt.

Voraussetzung dafür ist, daß die reziproken Gitterpunkte der verschiedenen vorliegenden Formen den reziproken Raum hinreichend dicht überdecken, so daß aus den Werten der Fourier-Transform  $T_0$  an diesen Punkten auf ihre Werte an anderen Stellen des reziproken Raumes durch Interpolation geschlossen werden kann. Dasselbe wird dann für die Funktion  $R_0(\mathbf{r}^*) = |T_0(\mathbf{r}^*)|^2$  gelten, deren Werte sich ja für die Gitterpunkte direkt aus experimentellen Daten berechnen lassen;  $R_0$  ist die Fourier-Transformierte der Patterson-Funktion des einzelnen Moleküls  $P_0$ ; denn ähnlich wie aus dem zweiten Teil der Gl. (1) der erste folgt, folgt aus

$$P_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \varrho_0(\mathbf{r} + \mathbf{w}) \cdot \varrho_0(\mathbf{w}) \cdot d\mathbf{w}$$

$$P_0(\mathbf{r}) = \int_{V^*} |T_0(\mathbf{r})|^2 \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}^* \quad (4)$$

und damit

$$R_0(\mathbf{r}^*) = |T_0(\mathbf{r}^*)|^2 = \int_{V^*} P_0(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}. \quad (5)$$

Zu beachten ist allerdings, daß die aus den beobachteten Intensitäten berechneten relativen  $|F_{hkl}|^2$  durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor und u. U. auch einem vom Glanzwinkel abhängigen „künstlichen Temperaturfaktor“ miteinander vergleichbar gemacht werden müssen. Die Wärmebewegung der Atome führt ja bekanntlich nach Debye und Waller zu einem Abfall der Intensitäten entsprechend dem Faktor  $\exp \left[ -B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$ . Der Intensitätsabfall ist nun erfahrungsgemäß bei verschiedenen Aggregationen derselben Substanz im allgemeinen keineswegs gleich. Daß jedoch eine solche Korrelation der  $|F|^2$ -Werte möglich ist, haben M. Perutz und seine Mitarbeiter\*) praktisch für den Fall des Haemoglobins gezeigt. Perutz erhielt Röntgendiagramme von einer

\*) M. F. Perutz, Trans. Faraday Soc. **42 B**, 187 (1946), J. Boyes-Watson, E. Davidson u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. London A **191**, 83 (1947).



Reihe verschiedener Aggregationen desselben Moleküls in verschiedenen Feuchtigkeitsstufen, die er in Korrelation bringen konnte, so daß er z. B. für  $h = 0$ ,  $k = 0$  für  $R_0$  als Funktion von  $z^*$  innerhalb der Fehlergrenzen eine glatte Kurve erhielt. Auf die Auswertung dieser Daten soll in einer nächsten Arbeit näher eingegangen werden. Eine graphische Darstellung der so korrelierten  $|F_{h0l}|^2$ -Werte zweier Formen im reziproken Raum gibt Abb. 5.

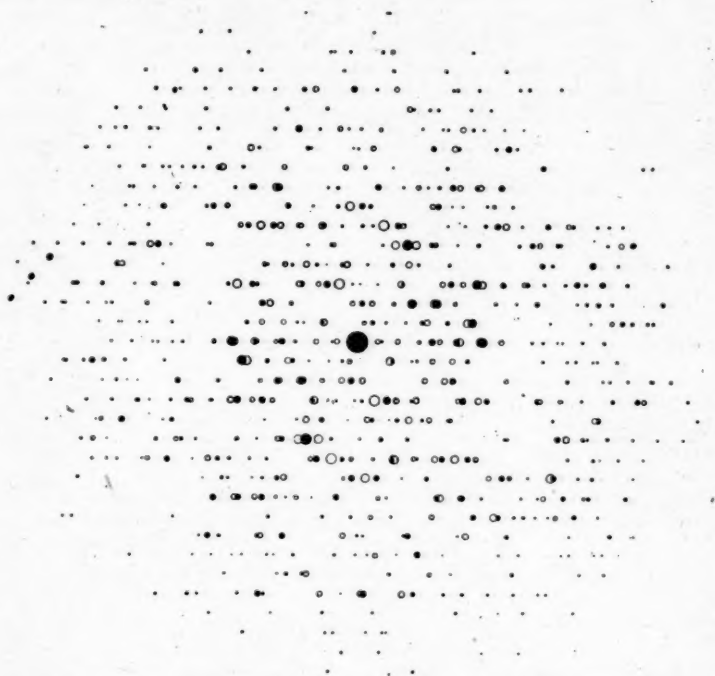


Abb. 5. Verteilung der  $|F|^2$ -Werte des feuchten und halbfeuchten Haemoglobins im reziproken Raum nach Perutz. (Die Flächeninhalte der Kreise sind den  $|F|^2$  proportional, die leeren Kreise beziehen sich auf den feuchten, die vollen auf den halbfeuchten Kristall. Der große Kreis in der Mitte ist der Ursprung. Wie ersichtlich, läßt sich eine glatte Funktion  $R_0$  des reziproken Raumes finden, die an den Orten, die den Gitterpunkten der reziproken Gitter dieser beiden Formen entsprechen, die dargestellten Werte annimmt

Gelingt also, wie in dem angeführten Fall, die Korrelation der  $|F|^2$ -Werte verschiedener Aggregationen und die Interpolation, so daß wir die Funktion  $R_0(r^*)$  erhalten, so ergibt sich die Patterson-Funktion des einzelnen Moleküls  $P_0$  als Fourier-Integral dieser Funktion. Aus  $P_0$  ließen sich aber voraussichtlich gewisse Schlüsse auf die Gestalt des einzelnen Moleküls ziehen. Außerhalb eines gewissen Bereiches ist nämlich zu erwarten, daß  $P_0$  einen konstanten Wert annimmt, der dem Quadrat der Dichte des Wassers  $\rho_w^2$  entspricht. Es wird sich unter Umständen feststellen lassen, ob ein bestimmtes vorgeschlagenes Modell

mit der auf diese Weise gefundenen Patterson-Funktion des Einzelmoleküls verträglich ist oder nicht.

Wie leicht einzusehen ist, muß  $P_0$  an allen jenen Orten gleich  $\varrho_W^2$  werden, die Translationen bei den verschiedenen Aggregationen entsprechen. Diese Orte müssen untereinander und mit dem Bereich großer  $r$ -Werte durch Orte verbunden sein, an denen  $P_0$  ebenfalls den gleichen Wert besitzt. Diese Forderung entspricht der Feststellung, daß die Moleküle voneinander getrennt werden können und nicht — etwa wie Glieder einer Kette — unlösbar ineinandergreifen.

Tatsächlich wird man es vorziehen, zu summieren statt zu integrieren. Hierdurch erhält man die gleichen Vorteile, wenn man die Punkte im reziproken Raum, für die man die Werte von  $R_0$  summieren will, hinreichend dicht liegend wählt. Man erhält dann die (periodische) Patterson-Funktion eines hypothetischen Moleküllkristalls, dessen Gitterkonstanten in üblicher Weise mit den willkürlich gewählten Konstanten des reziproken Gitters zusammenhängen. Wir müssen die letzteren so klein wählen, daß die Moleküle des hypothetischen Kristalls so weit voneinander entfernt sind, daß in jeder Richtung der kleinste intermolekulare Vektor größer ist als der größte intramolekulare. Dann zerfällt die Patterson-Funktion in eine (räumliche) periodische Anordnung von untereinander gleichen Inseln, die sich aus dem Wasser herausheben, für die  $P(r)$  konstant =  $\varrho_W^2$  ist.  $P_0(r)$  ist identisch mit einer dieser Inseln. Daß schon die Bestimmung der äußeren Form der Moleküle gerade im Falle der Eiweißstoffe von Interesse ist, wird sich in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit ergeben.

## 2. Modellvorstellungen für das Tabakmosaikvirus

Was für Folgerungen können nun aus dem Obigen für die Struktur des Tabakmosaikvirus gezogen werden?

Wir haben unter 1. gezeigt, daß sich die Eigenheiten der inter- und intramolekularen Diagramme mit Notwendigkeit aus der Annahme ableiten lassen, daß wir es mit in jeder Beziehung geordneten und parallel orientierten Anordnungen unveränderter Teilchen (Moleküle) zu tun haben. Ist aber eine solche vollständige Orientierung zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen notwendig?

Die elektronenmikroskopisch festgestellten Stäbchenlängen (2000–3000 Å) sind so groß, daß aus den Röntgendiagrammen nicht geschlossen werden kann, ob die Enden der Stäbchen regelmäßig oder unregelmäßig verteilt sind. Es scheint mir jedoch plausibel anzunehmen, daß die Gele sich von den Kristallen der gleichen Konzentration gerade durch die Unregelmäßigkeit der räumlichen Verteilung der Enden — und nur dadurch — unterscheiden.

Daß die Längsachsen der Stäbchen parallel gerichtet sein müssen, steht außer Zweifel. Jedoch führen Bernal und Fankuchen<sup>9)</sup> Beobachtungen an, die auf eine zufallsartige Verteilung der Azimute um diese Richtung hindeuten. Es ist aber anschaulich klar, daß eine solche Anordnung, selbst wenn die Stäbchenachsen auf einem regelmäßigen hexagonalen Netz angeordnet wären, nicht zu scharfen Reflexen (wie sie beobachtet wurden), sondern zu verwaschenen Bändern (ähnlich den Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten) führen würden. Zur exakten Behandlung dieser Frage müßte man von der Patterson-Funktion der Faserdiagramme<sup>9)</sup> ausgehen und zeigen, daß das Anordnen der Stäbchenachsen auf einem regelmäßigen Netz nicht ausreicht, um alle  $T$ -Werte mit Ausnahme der den

<sup>9)</sup> C. H. MacGillavry u. E. M. Bruins, Acta Cryst. 1, 156 (1948).



Reflexen der hexagonalen Anordnung entsprechenden Null werden zu lassen. Dieser Beweis soll aber hier nicht geführt werden, sondern das Ergebnis als anschaulich hinreichend begründet angesehen werden.

Setzen wir also vollständige Parallel-Orientierung der Stäbchen voraus, so läßt sich sowohl das von Bernal und Fankuchen<sup>9)</sup> als auch das von Schramm<sup>10)</sup> angegebene Modell des Tabakmosaikvirus durch die experimentell gefundenen<sup>9)</sup> Röntgendaten widerlegen (siehe Abb. 6 und 7).

Die von Bernal und Fankuchen auf Grund des Auftretens indizierbarer Reflexe im „intramolekularen“ Diagramm irrtümlich angenommene intramolekulare Periodizität (senkrecht zur Stäbchenachse) würde im Falle des trockenen Gels dazu führen, daß die Teilchengrenzen vollkommen verschwinden und eine einheitlicher Kristall mit der Gitterkonstanten  $88 \text{ \AA}$  entsteht; dann dürften aber die „intermolekularen“ Reflexe  $(10\bar{1}0)$ ,  $(20\bar{2}0)$ ,  $(21\bar{3}0)$ ,

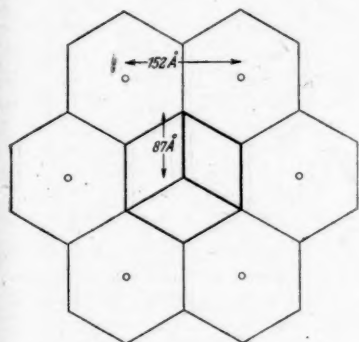


Abb. 6a

Abb. 6. Modell des Tabakmosaikvirus nach J. D. Bernal und I. Fankuchen, J. gen. Physiol. 25, 111 (1941)

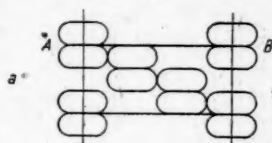


Abb. 6b

$(31\bar{4}0)$  (indiziert auf der Basis  $a = 152 \text{ \AA}$ ), die alle beobachtet wurden, nicht auftreten. Aber auch die Intensitäten der Reflexe des „intramolekularen“ Diagramms, das die Grundlage dieses Modells bildete, stehen mit diesem in Widerspruch. Denn diejenigen Reflexe, die auf Grund der in der Arbeit angenommenen Gitterkonstanten  $a = 88 \text{ \AA}$  ganzzahlige Indizes erhalten würden, müßten durchweg mit größeren Intensitäten auftreten als die mit gebrochenen Indizes, sie fehlen aber tatsächlich, z. B. in der Äquatorschichtlinie völlig.

Bei der von Schramm vorgeschlagenen Struktur müßte z. B. der Reflex  $(30\bar{3}0)$  (für  $a = 88 \text{ \AA}$ ) besonders stark hervortreten, während tatsächlich in dem entsprechenden Gebiet des Glanzwinkels keine Reflexe beobachtet sind.

Bevor als Arbeitshypothese und Diskussionsbasis ein neues Modell vorgeschlagen werden soll, wollen wir zunächst die experimentell erschlossenen Tatsachen zusammenstellen, denen das Modell gerecht zu werden hat.

<sup>10)</sup> G. Schramm, Z. Naturforsch. 2b, 113 (1947).

a) Das an der Luft getrocknete Gel hat eine Gewichtskonzentration von 82% und eine Gitterkonstante von 152 Å gegenüber 150 Å des im Vakuum getrockneten. Daraus läßt sich schließen, daß auch bei dieser Gitterkonstanten nur etwa 70 bis

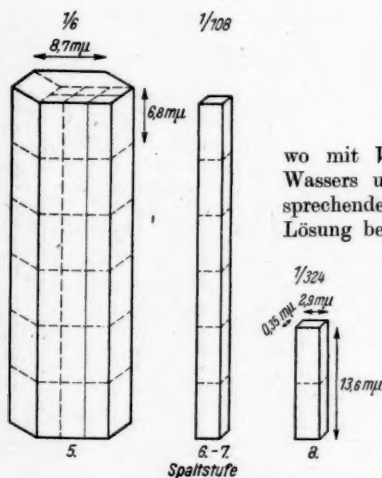
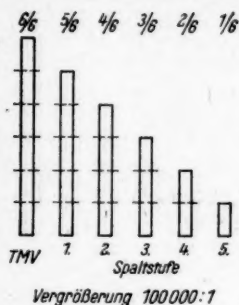


Abb. 7. Modell des Tabakmosaikvirus nach G. Schramm, Z. Naturforsch. **2b**, 113 (1947)

Tabelle 2. Raumerfüllung des Tabakmosaikvirus

	$\sigma$	$V_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_1$ (cm <sup>3</sup> /g)
( $\alpha$ )	0,92	0,62	(0,743)
( $\beta$ )	0,71	(1)	0,54
( $\gamma$ )	0,77	0,79	0,59

<sup>11)</sup> G. Schramm u. G. Bergold, Z. Naturforsch. **2b**, 108 (1947).

90% des Raumes von der Trockensubstanz eingenommen wird. Die Berechnung der Raumerfüllung aus den experimentellen Daten führt jedoch zu Schwierigkeiten, die darauf schließen lassen, daß das primitive mechanistische Modell eines Nebeneinanderbestehens von Eiweißteilchen mit bestimmtem Gewicht, die einen bestimmten Raum einnehmen (und zwar in allen Konzentrationen denselben) und Wasser, das den übrigenbleibenden Raum mit konstanter, von der Konzentration unabhängiger Dichte erfüllt, versagt. Denn aus dieser Vorstellung würde sich für die Raumerfüllung  $\sigma$  ergeben:

$$\sigma = \frac{V_1 g_1}{v} \quad (\alpha)$$

$$1 - \sigma = \frac{V_0 g_0}{v} \quad (\beta)$$

$$\frac{1 - \sigma}{\sigma} = \frac{V_0 g_0}{V_1 g_1} \quad (\gamma)$$

wo mit  $V_0$  und  $V_1$  das spezifische Volumen des Wassers und des Eiweiß, mit  $g_0$  und  $g_1$  die entsprechenden Gewichte und mit  $v$  das Volumen der Lösung bezeichnet sind.

Bernal und Fankuchen<sup>9)</sup> geben nun für das an der Luft getrocknete Gel folgende Daten an:

$$v = 100$$

$$g_1 = 131$$

$$w = \frac{g_1}{g_0 + g_1} = 0,82,$$

daraus ergibt sich  $g_0 = 29$ .

Setzen wir in diesen Formeln der Reihe nach  $V_1 = 0,743$  (nach Schramm und Bergold<sup>11)</sup>,  $V_0 = 1$  und  $\frac{V_1}{V_0} = 0,743$ , so erhalten wir Tabelle 2. Die überaus großen Abweichungen der nach ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) und ( $\gamma$ ) berechneten Werte zeigt, daß die Struktur des Wassers in der unmittelbaren Umgebung der Eiweißmoleküle

stark gestört sein muß, und ist wohl auch ein Hinweis auf die große Oberfläche der Moleküle. Aus der Untersuchung der Struktur des Wassers von Bernal und Fowler<sup>12)</sup> ergibt sich, daß eine dichte Packung der Wassermoleküle etwa den Wert  $V_0 = 0,55$  ergeben würde. Nehmen wir also an, daß die Eiweißmoleküle das von Schramm bei sehr verdünnten Lösungen bestimmte spezifische Volumen  $V_0$  auch in konzentriertem Zustande beibehalten, so müßte das Wasser den dann noch vorhandenen Hohlraum in nahezu dichtester Packung ausfüllen.

b) Für das „Molekulargewicht“  $G_1$  des in einer Elementarzelle vorhandenen Eiweiß ergibt sich nach

$$G_1 = \frac{w \cdot (g_0 + g_1) \cdot v_z}{v}$$

aus den oben angegebenen Daten der Wert  $G_1 = 1,2 \cdot 10^6$ , wobei für das Volumen  $v_z$  der Elementarzelle der der Gitterkonstanten entsprechende Wert eingesetzt ist. Schramm und Bergold<sup>11)</sup> geben als Molekulargewicht (bezogen auf ein ganzes Stäbchen) den Wert  $41 \cdot 10^6$  an. Mit einer mittleren Stäbchenlänge von 2800 Å ergibt sich daraus

$$G_1 = \frac{41 \cdot 10^6 \cdot 68}{2800} = 1 \cdot 10^6.$$

Jede Elementarzelle wird also nur von einem Stäbchen durchquert.

c) Scharfe Röntgenreflexe treten bei trockenen und feuchten Gelen und bei Lösungen bis zu einer Verdünnung von etwa 20%, das ist bis zu einer Gitterkonstante von etwa 365 Å auf. Nehmen wir an, daß jedes einzelne Teilchen mit einer bis zu 100 Å dicken Solvatschichte umgeben ist (und diese Annahme ergibt sich mit Notwendigkeit aus den angeführten Modellen und wurde auch von Bernal und Fankuchen ausführlich diskutiert), so müßten die Stäbchen meines Erachtens nach außen Zylindersymmetrie zeigen und mit zufallsartig verteilten Azimuten auftreten, was den beobachteten scharfen Reflexen widersprechen würde. Diese Schwierigkeit ist nur zu umgehen, wenn man die Annahme einer überall konvexen Teilchenbegrenzung aufgibt und annimmt, daß Erhöhungen und Vertiefungen (Rillen, Falten, Stacheln usw.) bei höheren Konzentrationen ineinandergreifen.

d) Die Tatsache, daß von den (000l) Reflexen nur die Reflexe (0003) und (0006) beobachtet sind, und diese mit beträchtlicher Intensität auftreten, legt die Annahme einer 3-zähligen Schraubenachse nahe.

e) Die mir zugänglichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Tabakmosaikvirus-Eiweiß wurden sorgfältig nach Anzeichen eines Ineinanderschiebens der Teilchen geprüft. Die Ergebnisse ziemlich grober Messungen (mit Lupe und Maßstab mit  $\frac{1}{2}$  mm-Teilung an den im Druck reproduzierten Aufnahmen) an Aufnahmen von R. W. G. Wyckoff<sup>13)</sup> sind wie folgt (es sind wohl nur die Relativwerte von Bedeutung) (Tabelle 3).

Unter „Teilchendurchmesser“ ist die gemessene Breite einzeln liegender Teilchen eingetragen. Unter „Teilchenabstand“ der gemessene Abstand zwischen erstem und letztem Stäbchen bei  $n (> 4)$  nebeneinanderliegenden Teilchen geteilt durch  $n-1$ . In der nächsten Kolonne die gemessene gesamte Breite zweier dicht nebeneinander liegender Teilchen. Die Schattenlänge der Doppelteilchen schließt die

<sup>12)</sup> J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 (1933).

<sup>13)</sup> R. W. G. Wyckoff, Biochimica et Biophysica Acta 1, 143 (1947).

Tabelle 3  
Abmessungen des Tabakmosaikvirus nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Relativwerte)

Abb. Nr.	Teilchen- durchmesser (Å)	Teilchen- abstand (Å)	Breite v. 2 Teilchen (Å)	Höhe (Å)
1	300	200		
2	320	190		
3	305		480	
4	295			175
5	290		440	

Möglichkeit aus, daß es sich um teilweise übereinander, nicht nebeneinander liegende Teilchen handeln könne. Die in der letzten Spalte angeführte Höhe ist aus der Schattenlänge von Einzelteilchen berechnet<sup>14)</sup>. Diese ist nicht durchwegs gleich, der kleinste Wert ist angegeben. Aus dem Schatten von Doppelteilchen ergibt sich im allgemeinen ein etwas größerer Wert für die Höhe. Wie ersichtlich sind die Schwankungen nirgends größer als 10%. Etwa mit der gleichen Ungenauigkeit ist die Breite zweier Teilchen gleich dem Teilchendurchmesser plus Teilchenabstand. Zu bemerken ist, daß es offenbar noch kleinere Teilchenabstände gibt, die aber zu schlechten Kontrast ergeben, um sich messen zu lassen. Diese Beobachtungen sind eine starke Stütze der Annahme, daß die Stäbchen in trockenen und in halbfeuchten Gelen in irgendeiner Weise ineinander greifen.

Betrachtet man zunächst die Projektionen der Stäbchen auf eine Ebene senkrecht zur Stäbchenachse, so liegt es nahe, vorerst Modelle zu versuchen, die schon in dieser Projektion das Ineinandergreifen enthüllen, also aus zu der *c*-Achse parallelen Rippen und Rillen bestehen. Auf diese Weise wären jedoch prinzipiell höchstens Verdünnungen mit beibehaltener Orientierung zu erklären, die nicht mehr als das Doppelte der Gitterkonstanten des trockenen Gels besitzen, und es wäre sehr schwierig, zu einer auch nur annähernd richtigen Raumerfüllung zu kommen (Punkt a). Auch die elektronenmikroskopischen Beobachtungen (Punkt d) lassen sich durch diese Modelle nicht befriedigend erklären.

Hingegen erscheint mir ein anderes Modell wert, im einzelnen erörtert zu werden (Abb. 8): Es besteht aus einem Spiralband, das wir uns etwa als Wendeltreppe (mit verschmierten Stufen) denken können. Die Ganghöhe sei die Gitterkonstante  $c = 68$  Å, eine Schraubung von  $\frac{1}{3}$  möge die Spirale nicht nur ihrem äußeren Umriß nach, sondern auch ihrem Inhalte nach mit sich selbst zur Deckung bringen. Der Radius sei 150 Å, die Dicke des Spiralbandes ein Sechstel der Ganghöhe. Dann lassen sich diese „Stäbchen“ so weit ineinander schieben, daß der Rand des einen bis zu den Achsen der Nachbarstäbchen vordringt.

Die unter Punkt d angeführten elektronenmikroskopischen Beobachtungen lassen sich mit dieser Vorstellung zwanglos erklären. Die geringe Höhe würde sich dann dadurch erklären, daß sich unter dem Einfluß des Vakuums in diesen Fällen die Lamellen wie Dominosteine umgelegt haben. Allerdings ergibt sich bei der engsten Lage eine Raumerfüllung von nur 60% (gegenüber einer aus beobachteten Daten berechneten von 70–90%) und in der verdünntesten noch zu-

<sup>14)</sup> Den Hinweis auf die relativ zu den Teilchendurchmessern geringen Höhen verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Prof. H. Ruska.

sammenhängenden Lage wäre die Gitterkonstante auch nur doppelt so groß wie in der dichtesten. Aber sobald wir das bewußt vereinfachende geometrische Modell verlassen, läßt sich sowohl die Raumerfüllung im trockenen Gel als auch das Ineinandergreifen erhöhen. So z. B. bewirkt schon die Erweiterung der Projektion von einem Kreis auf ein regelmäßiges Sechseck (mit den Seiten senkrecht zu den Translationsrichtungen), daß die Raumerfüllung auf 67%, das Verhältnis der Gitterkonstanten der verdünntesten orientierten zur dichtesten Anordnung von 2 auf 2,2 steigt. Wenn wir unser Modell durch radiale Ausläufer weiter modifizieren, würde das Ineinandergreifen weiter wachsen. Dieselbe Folge hätte eine andere Modifikation des Modells: eine gleichmäßige Vergrößerung der Projektion, wobei dann um die Achse herum ein Loch sein müßte. Es scheint jedoch zwecklos, im gegenwärtigen Stadium über Modifikationen des Modells zu spekulieren. Der nächste Schritt müßte jetzt eine Bereicherung der experimentellen Basis sein\*).

Wir können nun die Frage aufwerfen, wieweit unser Modell mit der von Schramm<sup>10)</sup> gefundenen Spaltung des TMV-Eiweiß in Einklang zu bringen ist. Er faßt das Ergebnis seiner Messungen der Molekulargewichte der Spaltstücke wie folgt zusammen: „Wir dürfen daher wohl annehmen, daß das TMV aus 108 Untereinheiten vom Molekulargewicht 360000 besteht. Diese können dann noch weiter in je 3 Teilchen mit einem Molekulargewicht von 120000 zerfallen“. Da die asymmetrische Einheit der Struktur wegen ihrer 3-zähligen Symmetrie ein Molekulargewicht von  $\frac{1,2 \cdot 10^6}{3}$ , also auch

etwa 360000 besitzt, ist wohl anzunehmen, daß sie mit der Schrammschen Untereinheit identisch ist. (Daß dies nach dem Schrammschen Modell nicht der Fall ist, ist meines Erachtens eine weitere Schwäche dieses Modells.) Legen wir das Spiralmodell zugrunde, so ergibt sich folgende Darstellung: Durch die chemische Einwirkung wird der Zusammenhang der Spirale an einer bestimmten Stelle und an allen struktur-analogen Stellen, die sich in die erste durch Operation der 3-zähligen Schraubenachse überführen lassen und die daher auch chemisch identisch sind, gesprengt. Ein so entstehendes Teilchen ist in Abb. 7 rechts oben gezeigt. Die weitere Drittelung könnte dann z. B. auch wieder durch Schnittebenen erfolgen, die parallel zur ursprünglichen Stäb-

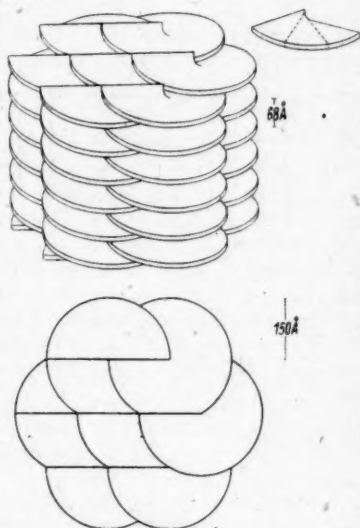


Abb. 8. Spiralmodell des Tabakmosaikvirus. (Rechts oben ist ein Spaltprodukt mit Molekulargewicht 360000 herausgezeichnet und angedeutet, in welcher Weise dies weiter in Teile vom Molekulargewicht 120000 zerfallen könnte)

\* ) Ergänzung bei der Korrektur: Es lassen sich ähnlich schematische Modelle angeben, die für das trockene Gel Raumerfüllungen bis zu 100% und für feuchte Gele Kontakt zwischen benachbarten Stäbchen bis zu Gitterkonstanten von 450 Å und mehr ergeben würden. Sie sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden.



chenachse um je  $40^\circ$  gegeneinander verlaufen (siehe Abb. 7). In Tabelle 4 sind neben den von Schramm gemessenen Werten für  $f/f_0$  die Abmessungen der Spaltstücke in drei aufeinander senkrechten Richtungen ( $f_1, f_2, f_3$ ) und ihre Proportionen zusammengestellt, wie sie sich aus dem Schrammschen Modell und dem Spiralmodell ergeben. Der Vergleich der Proportionen mit dem  $f/f_0$ -Werten zeigt für das Spiralmodell eine zumindest nicht schlechtere Übereinstimmung als für das Schrammsche Modell.

Tabelle 4  
Abmessungen der Spaltstücke des TMV

Mol.-Gew.	Modell	$f_1, f_2, f_3$ (Å)	$f/f_0$	$f_1:f_2:f_3$
360000	Schramm	408, 63, 25	20	16:2,5:1
	Spirale	175, 150, 11		16:14:1
120000	Schramm	136, 63, 25	12	5,2:2,5:1
	Spirale	96, 150, 11		9:14:1

Auch die besonders hohen  $f/f_0$ -Werte, die sich aus den Sedimentationskonstanten für das Viruseiweiß selbst und die ersten Spaltprodukte ergeben, und deren Gestalt im groben ja durch elektronenmikroskopische Aufnahmen erwiesen ist, finden ihre qualitative Erklärung durch die außerordentlich große Oberfläche der Spirale.

### 3. Schlußfolgerungen für Proteine im allgemeinen

Das unter 2. vorgeschlagene Modell ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil es eine rationale Erklärung einer Erscheinung liefert, die in ähnlicher Weise bei einer ganzen Reihe von Proteinen beobachtet worden ist: Nämlich, daß diese ohne Wasser und mit verschiedenen prozentualen Mengen Wasser räumlich-periodische Strukturen liefern, die verschiedene Gitterkonstanten besitzen. Aus den Röntgendiagrammen läßt sich schließen, daß dabei die Struktur der Teilchen selbst unverändert bleibt, daß also die Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle nicht durch eine Quellung der Teilchen, sondern durch ein Auseinanderrücken der Teilchen relativ zueinander zu erklären ist. Bisher wurde allgemein angenommen, daß bei den kristallisierten Proteinen das Teilchen innerhalb der Elementarzelle des trockenen Kristalls Platz hat und bei den feuchten Kristallen von entsprechenden Wasserschichten umgeben ist. Für das Tabakmosaikvirus wurde Entsprechendes für die Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Stäbchenachse angenommen. Das Spiralmodell ist das erste vorgeschlagene Modell, das in Nachbarzellen übergreift und auch für verdünnte Aggregate zu einem Zusammenhang zwischen benachbarten Teilchen führt. Das ist dadurch möglich, daß die (stillschweigende) Voraussetzung einer konvexen Begrenzung der Teilchen fallen gelassen wurde.

Daß Ähnliches auch für andere Proteine die richtige Lösung sein könnte, dafür liefern uns die Röntgendiagramme und elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Tomaten Bushy Stunt Virus einen wichtigen Hinweis. Aus den Gitterkon-

stanten für die beiden Kristallformen<sup>15)</sup> und dem kubisch-körperzentrierten Translationsgitter ergibt sich als Teilchenabstand 272 Å für den trockenen und 334 Å für den feuchten Kristall. Auf den von Price, Williams und Wyckoff<sup>16)</sup> veröffentlichten elektronenmikroskopischen Aufnahmen desselben Stoffes erscheinen die einzeln liegenden Teilchen wesentlich größer als die in der Ebene dicht nebeneinander gepackten. Die Ausmessung ergibt im Mittel 380 Å als Durchmesser der einzeln liegenden Teilchen, aber nur 280 Å als Abstand benachbarter Teilchen\*). Dieser stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Teilchenabstand im trockenen Kristall überein, während der Abstand im feuchten Kristall immer noch kleiner ist als der Durchmesser des isolierten Teilchens, so daß auch in diesem Zustand ein Kontakt benachbarter Teilchen möglich ist. Die dichte ebene Anordnung, die im Elektronenmikroskop beobachtet wird, und in der jedes Teilchen 6 etwa gleich nahe Nachbarn (Abstand 280 Å) besitzt, müßte mit der Netzebene (110) des kubisch körperzentrierten Gitters verglichen werden, in dem jedes Teilchen 4 nächste Nachbarn im Abstand 272 Å und zwei weitere im Abstand 314 Å hat.

Eine nähere Untersuchung dieses Virus wäre zweifellos lohnend. Zunächst müßte einwandfrei festgestellt werden, ob auch die trockenen Kristalle die volle kubische Symmetrie oder nur eine Pseudosymmetrie aufweisen. Falls nämlich das erstere der Fall wäre, so wären die Möglichkeiten eines Ineinandergreifens der Teilchen durch die Raumgruppensymmetrie bis zu einem gewissen Grade beschränkt und daher leichter übersehbar als in Fällen mit niedrigerer Symmetrie.

Bei dem für das Tabakmosaik vorgeschlagenen Modell und den für andere Eiweißstoffe angeführten Gedanken kann es sich naturgemäß nur um Vermutungen handeln. Diese werden nun durch genauere Röntgenstrukturanalysen zu widerlegen oder zu erhärten sein. Dazu sollte die unter 1. vorgeschlagene Methodik von besonderem Nutzen sein. Denn wenn es gelingt zu zeigen, daß die Patterson-Funktionen des Einzelteilchens die Grenzen der acht dem Ursprung benachbarten Elementarzellen des trockenen Kristalls überschreitet, so ist damit schon ein gewisses Ineinandergreifen in diesem Zustande bewiesen. Eine Widerlegung dürfte allerdings etwas schwieriger sein. Es wäre nämlich denkbar, daß die Teilchen — etwa wie Kletten — den Hauptteil ihrer Masse innerhalb der (trockenen) Elementarzelle haben, aber durch Ausläufer (Haare oder Stacheln) auch in weit verdünnterem Zustande noch zusammenhängen können. Zu dem Teil der Patterson-Funktion, der die acht inneren Elementarzellen überschreitet, werden dann nur die Ausläufer beitragen, und es ist absolut möglich, daß dieser Beitrag im Vergleich zu dem des Hauptteils verschwindet. Das in der wichtigen Arbeit von Boyes-Watson, Davidson und Perutz über das Pferde-Methaemoglobin\*) gesammelte Tatsachenmaterial und die dort gegebene Deutung soll in einer folgenden Arbeit unter den hier dargelegten Gesichtspunkten behandelt werden.

<sup>15)</sup> C. H. Carlisle u. K. Dornberger, *Acta Cryst.* **1**, 194 (1948), siehe auch J. D. Bernal, I. Fankuchen u. D. P. Riley, *Nature* **142**, 1075 (1938).

<sup>16)</sup> W. C. Price, R. C. Williams u. R. W. G. Wyckoff, *Archives of Biochemistry* **9**, 175 (1946).

\*) Ergänzung bei der Korrektur: Eine analoge Erscheinung zeigt sich nach einer Aufnahme, die in einer jüngeren Arbeit von R. W. G. Wyckoff enthalten ist [*Acta Cryst.* **1**, 292 (1948), Fig. 1], auch bei Tabaknekrose-Virus. Die entsprechenden Meßwerte sind: Durchmesser des Einzelteilchens = 340 Å, Abstand benachbarter Teilchen = 240 Å.

## Anhang

## Ableitung der in Teil I verwendeten mathematischen Zusammenhänge

Die Elektronendichte eines Kristalles, definiert als Anzahl der Elektronen pro Volumeinheit, ist gegeben durch

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{S_i} \varrho_0(\mathbf{r} + S_i \mathbf{a}_i) \quad i = 1, 2, 3, \quad (6)$$

wo  $\varrho_0(\mathbf{r})$  die Elektronendichte des einzelnen Moleküls, die  $\mathbf{a}_i$  die primitiven Translationen des Kristallgitters,  $S_i$  ganze Zahlen bedeuten und die Summation über den ganzen Kristall zu erstrecken ist.

Die Dichtefunktion des unendlich ausgedehnten Kristalls können wir bekanntlich durch eine Fourier-Reihe darstellen:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_{h_i} F_{h_i} \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{h}_i^*)} \quad (3)$$

mit den Koeffizienten der Reihenentwicklung

$$F_{h_i} = \int_{V_0} \varrho(\mathbf{r}) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{h}_i^*)} d\mathbf{v}. \quad (3')$$

$\mathbf{r}$  ist der Ortsvektor,  $\mathbf{h}_i^*$  ein Vektor im reziproken Raum mit den Komponenten  $h_i^* = h_i a_i^*$  und  $V_0$  das Volumen der Elementarzelle;  $h_i$  ist für das Indextripel  $h, k, l$  gesetzt,  $\mathbf{a}_i^*$  sind die primitiven Translationen des reziproken Gitters.

Die  $F_{h_i}$  sind bekanntlich — bis auf einen universellen Faktor  $\Omega(\vartheta, \lambda)$ , der Lorentz- und Polarisationsfaktor enthält — gleich den Amplituden der entsprechenden Röntgenreflexe.

Die Dichtefunktion des endlichen Kristalls ergibt sich analog als Fourier-Integral

$$\varrho(\mathbf{r}) = \int_{V^*} T(\mathbf{r}^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}^*, \quad (7)$$

wobei die „Fourier-Transform“  $T(\mathbf{r}^*)$  gegeben ist durch<sup>17)</sup>

$$T(\mathbf{r}^*) = \int_V \varrho(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}. \quad (8)$$

$V$  und  $V^*$  bedeuten nunmehr jene Bereiche im realen und reziproken Raum, in denen  $\varrho(\mathbf{r})$  bzw.  $T(\mathbf{r}^*)$  von null merklich verschieden sind und über die daher zu integrieren ist.

Setzen wir für  $\varrho(\mathbf{r})$  aus (6) ein, so erhalten wir

$$T(\mathbf{r}^*) = \int_V \varrho_0(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*)} d\mathbf{v} \sum_{S_i=0}^{N_i-1} e^{2\pi i(S_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{r}^*)}. \quad (9)$$

$N_i$  bedeutet die Anzahl Translationen in der Richtung  $\mathbf{a}_i$ , das Produkt  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  also die Anzahl der Elementarzellen im Kristall. Der in (9) auftretende Faktor

$$T_0(\mathbf{r}^*) = \int_V \varrho_0(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*)} d\mathbf{v} \quad (10)$$

<sup>17)</sup> A. Hettich, Z. Kristallogr. **90**, 483 (1935) und P. P. Ewald, Z. Kristallogr. **90**, 493 (1935).

ist die Fourier-Transform des Einzelmoleküls, es gilt nämlich analog zu (7)

$$\varrho_0(\mathbf{r}) = \int_{V^*} T_0(\mathbf{r}^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}^*. \quad (11)$$

Die dreifache Summe über die  $S_i$  können wir in ein Produkt dreier Funktionen  $\varphi_i$  verwandeln

$$\sum_{S_1} \sum_{S_2} \sum_{S_3} e^{2\pi i(S_1 a_1 x_1^* + S_2 a_2 x_2^* + S_3 a_3 x_3^*)} = \prod_{i=1}^3 \sum_{S_i} e^{2\pi i S_i a_i x_i^*} = \varphi_1(x_1^*) \cdot \varphi_2(x_2^*) \cdot \varphi_3(x_3^*) \quad (12)$$

und wir erhalten für die Fourier-Transform

$$T(\mathbf{r}^*) = T_0(\mathbf{r}^*) \cdot \varphi_1(x_1^*) \cdot \varphi_2(x_2^*) \cdot \varphi_3(x_3^*). \quad (13)$$

In der Praxis erhält man jedoch nicht die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Reflexe, sondern eine integrale Intensität für jeden Reflex. Wir müssen also auch für den endlichen Kristall die Elektronendichte als Fourier-Reihe nicht als Integral darstellen. Um den Wert der Koeffizienten  $F_{h_i}$  zu erhalten, müssen wir in (7) für  $T(\mathbf{r}^*)$  aus (13) einsetzen und mit (3) vergleichen.

Für hinreichend große Werte von  $N_i$  (die wir voraussetzen wollen) sind die Funktionen  $\varphi_i$  nur für  $x_i^*$ -Werte, die in der unmittelbaren Umgebung der reziproken Gitterpunkte  $x_{hi}^* = h_i a_i^*$  liegen, von null merklich verschieden; nur diese Teile des gesamten reziproken Volumens werden daher zum Integral merklliche Beiträge liefern. Wir zerlegen darum das Integral über  $V^*$  in eine Summe von Teilintegralen über die Umgebungen  $V_{hi}^*$  der reziproken Gitterpunkte:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \int_{V^*} T_0(\mathbf{r}^*) \prod_i \varphi_i(x_i^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} d\mathbf{v}^* = \sum_{h_i} \int_{V_{hi}^*} T_0(\mathbf{r}^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)} \prod_i \varphi_i(x_i^*) \cdot d\mathbf{v}^*. \quad (14)$$

Sowohl  $T_0(\mathbf{r}^*)$  als auch die Exponentialfunktion ändert sich nur langsam mit  $\mathbf{r}^*$  und kann daher innerhalb eines jeden Teilbereiches als konstant angesehen werden. Wir setzen also die den reziproken Gitterpunkten entsprechenden Werte ein und heben sie vor das Integralzeichen:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{h_i} T_0(\mathbf{r}_{hi}^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}_{hi}^*)} \cdot \int_{V_{hi}^*} \prod_i \varphi_i(x_i^*) \cdot d\mathbf{v}^*. \quad (15)$$

Das dreifache Integral zerfällt in ein Produkt dreier Integrale von analoger Form, die wir berechnen können (den Index  $i$  wollen wir zur Vereinfachung weglassen):

$$\begin{aligned} \int_{\frac{h-a}{a}}^{\frac{h+a}{a}} \varphi(x^*) dx^* &= \int_{\frac{h-a}{a}}^{\frac{h+a}{a}} \frac{e^{2\pi i N a x^*} - 1}{e^{2\pi i a x^*} - 1} dx^* = \frac{1}{a} \int_{-d}^d \frac{e^{2\pi i N \delta} - 1}{e^{2\pi i \delta} - 1} d\delta \\ &= \frac{1}{a} \int_{-d}^d \frac{\sin \pi N \delta}{\sin \pi \delta} \cdot \cos \pi N \delta \cdot d\delta \approx \frac{1}{a}. \end{aligned} \quad (16)$$

Wir erhalten somit

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_{h_i} T_0(\mathbf{r}_{hi}^*) \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}_{hi}^*)} \quad (17)$$

und durch Vergleich mit (3)

$$F_{h_i} = T_0 (r_{h_i}^*). \quad (18)$$

Die Fourier-Koeffizienten sind also gleich den Werten der Fourier-Transform des Einzelmoleküls an den entsprechenden Stellen des reziproken Raumes. Durch die periodische Anordnung der Moleküle im Raum wird also bewirkt, daß von der gesamten Fourier-Transform des Einzelmoleküls nur jene Werte zur Geltung kommen, die den Gitterpunkten des reziproken Gitters zugeordnet sind. Ordnen wir dieselben Moleküle in verschiedener Weise, also mit verschiedener Periodizität an, so ergeben sich verschiedene reziproke Gitter; es werden also aus derselben Transform Werte an jeweils verschiedenen Punkten „ausgestochen“.

Allerdings müssen wir noch das zwischen den Molekülen gelegene Wasser berücksichtigen. Dies können wir jedoch in einfacher Weise tun, wenn wir das Wasser in dem von ihm erfüllten Bereich als Flüssigkeit mit konstanter Elektronendichte  $\varrho_W$  ansehen. Dann setzt sich nämlich die gesamte Elektronendichte additiv zusammen aus einem konstanten Glied  $\varrho_W$ , das keinen Beitrag zur Beugung der Röntgenstrahlen liefert, und einem Glied

$$\varrho'(\mathbf{r}) = \sum_i \varrho'_0(\mathbf{r} + \mathbf{s}_i \mathbf{a}_i),$$

wo

$$\varrho'_0(\mathbf{r}) = \varrho_0(\mathbf{r}) - \varrho_W$$

ist und die oben gegebene Ableitung gilt unverändert für  $\varrho'(\mathbf{r})$ .

Berlin-Buch, Institut für Medizin und Biologie der deutschen Akademie der Wissenschaften.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1948.)



## Über die photoelektrischen Eigenschaften von Kadmiumsulfid-Einkristallen

Von J. Fassbender

(Mit 8 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Die Eigenschaften der Photoleitung bei Kadmiumsulfid-Einkristallen lassen sich gut auf Grund des Riehl-Schönschen Energiebändermodells interpretieren, wenn man auf die Photoelektronen die Begriffe der metallischen Leitung anwendet. Der Verstärkungseffekt wird auf einen Raumladungseffekt vor der Kathode zurückgeführt, der erst eine metallähnliche Leitung ermöglicht. Es läßt sich eine Beziehung zwischen Photostrom, Absorptionskoeffizient und Schichtdicke ableiten, die eine Erklärung des selektiven Maximums als Schichteffekt erlaubt. Einige daraus gezogene Schlußfolgerungen lassen sich experimentell qualitativ befriedigend bestätigen. Die vorgeschlagene Deutung des Leitungsmechanismus läßt eine neue Erklärungsmöglichkeit der Ultrarot-Ausleuchteffekte zu.

Vor einiger Zeit gelang es R. Frerichs<sup>1)</sup> zu zeigen, daß die photoelektrischen Eigenschaften von Einkristallen vom Typus CdS grundsätzlich mit den Erwartungen übereinstimmen, die sich aus dem Bändermodell des festen Körpers ableiten lassen. Dieser Nachweis war deswegen von großer Bedeutung, weil das Bändermodell die einzige theoretisch gesicherte Grundlage zur Interpretation der photoelektrischen und optischen Eigenschaften fester Körper darstellt und die experimentellen Befunde früherer Arbeiten größtenteils dem Modell zu widersprechen schienen. Seitdem haben sich eine Reihe von Arbeiten<sup>2)</sup> mit den elektrophotischen Eigenschaften von Kadmiumsulfid befaßt, die z. T. das Bändermodell zur Deutung ihrer Versuchsergebnisse benutzen, zum großen Teil sich aber auch auf eine bloße Mitteilung des Beobachtungsmaterials beschränken. Bei dem letzteren Verfahren mag die Überlegung mitspielen, daß das bis jetzt gesammelte experimentelle Material nicht ausreicht, um eine gesicherte Theorie daraus abzuleiten, die in allen Fällen eine eindeutige Erklärung ermöglicht. Es bleiben ja auch die über den Rahmen des ursprünglichen Modells hinausgehenden Annahmen, die gemacht werden müssen, um die von den nichtidealen Eigenschaften des Kristallgitters herrührenden Effekte zu verstehen, mehr oder weniger willkürlich.

<sup>1)</sup> R. Frerichs, Naturwiss. **33**, 281 (1946); Physic. Rev. **72**, 594 (1947).

<sup>2)</sup> R. Frerichs u. R. Warminsky, Naturwiss. **33**, 251 (1946); I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturf. **2a**, 439 (1947), Z. Naturf. **2a**, 642 (1947); Ann. Physik (6) **4**, 85 (1948); I. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturf. **3a**, 6 (1948); H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik (6) **4**, 69 (1948); J. Fassbender, Naturwiss. **34**, 212 (1947); J. Fassbender, F. Möglich u. R. Rompe, Ann. Physik (6) **3**, 327 (1948); K. Weiss, Z. Naturf. **2a**, 650 (1947).\*

Erweiterungen des Bändermodells sind schon früher vorgenommen worden, um die Lumineszenzeigenschaften der Erdalkalisulfide erklären zu können; von geringfügigen Abweichungen abgesehen, stimmen die von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Modelle überein. Es lag nahe, dieses dem Realkristall angepaßte Modell auch den Erklärungsversuchen für die photoelektrischen Erscheinungen zugrunde zu legen; dabei schien es zunächst allerdings so, als ob nur die größten qualitativen Zusammenhänge wiedergegeben werden könnten. Vor allem der Verstärkungseffekt und die Existenz eines selektiven Maximums der Leitfähigkeit ließen sich nicht plausibel deuten, und die vielfältigen Effekte bei der Bestrahlung mit Korpuskularstrahlen schienen sich überhaupt nicht in ein einheitliches Modell einordnen zu lassen. Demgegenüber soll gezeigt werden,

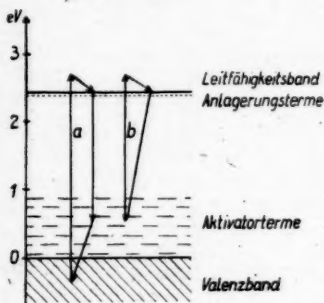


Abb. 1. Bänderschema des Cadmiumsulfids. Anregungs- und Rekombinationsverlauf: a) bei Anregung im Grundgittergebiet, b) bei Anregung im Ausläufergebiet

eigenschaften der Kristallphosphore bereits bewiesen hat. Der Mechanismus dieses Modells ist schon häufig beschrieben worden, soll hier aber noch einmal kurz skizziert werden. Außer dem normalerweise gefüllten Valenzband (V-Band) und dem leeren Leitfähigkeitsband (L-Band) werden noch zwei weitere Gruppen von Termen zugelassen: Eine Gruppe besetzter Terme, die Aktivatorterme, die sich an den oberen Rand des V-Bandes anschließen, und eine Gruppe leerer Terme, die Anlagerungsterme, die unterhalb des L-Bandes liegt. Bei der Absorption eines Lichtquants passender Frequenz wird ein Elektron aus dem V-Band oder den Aktivatortermen in das L-Band gehoben. Erfolgt der Übergang aus dem V-Band, so wird das entstandene Loch in kurzer Zeit durch ein Elektron aus einem benachbarten Aktivatorterm aufgefüllt. Das angeregte Elektron rekombiniert entweder direkt oder nach vorübergehender Anlagerung in den Haftstellen mit dem ionisierten Aktivatoratom unter Emission eines Lichtquants. Alle Terme, die nicht zum Grundgitter gehören, sind als mehr oder weniger lokalisiert zu denken.

### Leitungsmechanismus

Für die durch Einstrahlung erzeugbare Leitfähigkeit in einem Einkristall sind an und für sich mehrere Mechanismen denkbar. Einer davon ist von Gudden

<sup>\*)</sup> N. Riehl u. W. Schön, Z. Physik **114**, 682 (1939).

und Pohl<sup>4)</sup> eingehend untersucht worden und dadurch charakterisiert, daß jedes durch ein Lichtquant freigemachte Elektron (und nur solche Elektronen) zum Photostrom eine Elementarladung beiträgt. Der Strom ist der absorbierten Quantenzahl streng proportional, bei genügend hohen Feldstärken sättigbar und folgt trägheitslos den Änderungen der Belichtungsintensität. Die Quantenausbeute (Zahl der Photoelektronen pro Zahl der absorbierten Lichtquanten) beträgt 1. Um einen Photostrom dieser Art zu erhalten, ist es notwendig, mit sehr kleinen Belichtungsintensitäten, am besten in Form kurzer Lichtblitze, und hohen Feldstärken zu arbeiten, andernfalls überlagern sich dem „primären“ Photostrom noch sekundäre Ströme. Ein nennenswerter Effekt ist nur in dem langwelligeren Gebiet vor der Kante der Grundgitterabsorption nachzuweisen. Von einer Bänderstruktur der erlaubten Elektronenenergien ist nichts zu merken, und von einer Konzentration freier Leitungselektronen oder einer metallähnlichen Leitung zu reden ist mehr oder weniger sinnlos.

Bei den Halbleiterphotozellen hat sich hingegen das Bändermodell als ein sehr brauchbares Mittel zur Beschreibung auch komplizierterer Mechanismen erwiesen<sup>5)</sup>. Die Leitfähigkeit ist in diesen Fällen eindeutig durch die Konzentration der Ladungsträger (freie Elektronen oder Löcher im *V*-Band) und ihre Beweglichkeit bestimmt, die ihrerseits wieder kompliziertere Funktionen der Belichtungsintensität und der Halbleitereigenschaften sein können. Infolgedessen läßt sich der Zusammenhang zwischen Photostrom und Belichtungsintensität nicht mehr durch einfache Gesetze wie bei der Gudden-Pohlschen Leitfähigkeit darstellen. Die „Quantenausbeute“ kann 1 erheblich übersteigen.

### Verstärkungsfaktor

Bei Messungen an Cadmiumsulfid wurde die „Quantenausbeute“ immer erheblich größer als  $1 (10^3 \dots 10^4)^6)$  gefunden. Dies ist nur so zu erklären, daß außer den primär frei gemachten Elektronen auch noch solche an der Leitung teilnehmen, die von der Kathode her in den Kristall einwandern. An sich ist ein solcher Übertritt ohne weiteres nicht möglich, wenn die Fermigrenze des Elektrodenmaterials niedriger liegt als der untere Rand des *L*-Bandes, was im vorliegenden Falle mit Sicherheit anzunehmen ist. Die quantenmechanische Behandlung dieses Problems<sup>7)</sup> geht allerdings von der Voraussetzung aus, daß das Potential im Halbleiter und im Metall stückweise konstant ist. In Wirklichkeit wird man aber gerade an der Kathode des Kristalls mit beträchtlichen Feldstärken rechnen müssen, sobald ein nennenswerter Strom fließt. Setzt nämlich ein äußeres Feld die photoelektrisch angeregten Elektronen in Bewegung, so bleibt vor der Kathode eine positive Raumladung zurück, die von den Löchern herrührt. Das durch diese Raumladung erzeugte Feld ist so gerichtet, daß es den Übertritt der Elektronen aus der Kathode ins obere Band ermöglicht und stellt sich automatisch so ein, daß die Zahl der zuwandernden Elektronen die Verluste durch Abwanderung zur Anode kompensiert. Werden zu wenig Elektronen nachgeliefert, so vergrößert sich die Raumladung und damit die Feldstärke vor der Kathode,

<sup>4)</sup> B. Gudden u. R. Pohl, Z. Physik **2**, 181, 361 (1920).

<sup>5)</sup> K. Lehovec, Z. Naturf. **1**, 258 (1946); **2a**, 398 (1947); J. H. Gisolf, Ann. Physik (6) **1**, 3 (1947).

<sup>6)</sup> J. Fassbender, i. c.

<sup>7)</sup> A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. Physik, XXIV/2, S. 452 (1933).

so daß mehr Elektronen nachströmen, und umgekehrt. Das äußere Feld saugt also nicht nur die primär erzeugten Elektronen ab, sondern verursacht wie im Metall eine geschlossene Translationsbewegung der Leitungselektronen, ohne ihre Konzentration zu ändern.

Eine Bestätigung dieser Ansicht kann man in den Versuchen von Kallmann und Warminsky über den Gleichrichtereffekt<sup>9)</sup> bei der Bestrahlung mit Korpuskularstrahlen sehen. Versieht man den Kristall beiderseitig mit aufgedampften Elektroden und belichtet durch die eine Elektrode mit  $\alpha$ -Strahlen, so daß also die Richtung der einfallenden Strahlen mit der Feldrichtung zusammenfällt (Längsfeld), so hängt der Photostrom stark von der Feldrichtung ab und ist wesentlich größer, wenn die bestrahlte Seite Kathode ist. Da die  $\alpha$ -Strahlen praktisch in einer dünnen Oberflächenschicht stecken bleiben, ist nämlich nur in diesem Fall

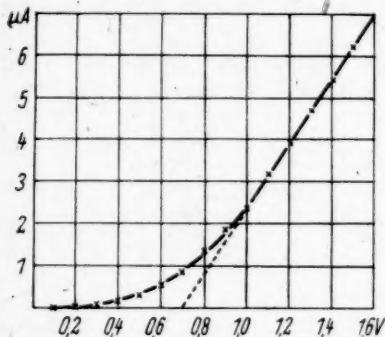


Abb. 2. Strom-Spannungs-Charakteristik eines CdS-Einkristalls

vor der Kathode die zur Verstärkung notwendige positive Raumladung vorhanden. Kehrt man die Feldrichtung um, so kommt es infolge der Unbeweglichkeit der positiven Löcher (Erklärung folgt weiter unten), die nicht durch den Kristall wandern können, nicht zur Ausbildung einer derartigen Raumladung, und eine Verstärkung des Primärstromes kann nicht eintreten.

Bei Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen, die den ganzen Kristall gleichmäßig durchsetzen, ist ein derartiger Effekt nicht nachzuweisen, da in jedem Falle die zum Aufbau der Raumladung notwendigen Defektelektronen verfügbar sind.

Einen weiteren Hinweis liefert die Stromspannungscharakteristik des Photostroms (Abb. 2). Extrapoliert man den geradlinigen Ohmschen Teil, so schneidet dieser die Abszisse nicht im Nullpunkt, sondern bei etwa 0,7 V. Dieser Spannungsbetrag dient vermutlich zur Überwindung der Grenzschicht an der Kathode und eventueller innerer Trennschichten des Kristalls.

Nun können zwar die Elektronen ungehindert von der Kathode ins  $L$ -Band einwandern, ihre Konzentration ist jedoch durch die Anzahl der Löcher festgelegt, die für den Ausgleich der Raumladungen verfügbar sind. Eine „Verstärkung“ kommt nun dadurch zustande, daß jedes Loch während seiner Existenz einer großen Zahl von Elektronen das Durchlaufen des  $L$ -Bandes ermöglicht; mit anderen Worten, die Elektronenbeweglichkeit ist um ein Vielfaches größer als die Löcherbeweglichkeit.

Ein derartig großer Unterschied in der Beweglichkeit läßt sich nicht aus den Eigenschaften des Grundgitters erklären, sondern muß auf die Eigenschaften des Realkristalls zurückgeführt werden. Eine starke Herabsetzung der Beweglichkeit der Löcher bewirkt nun die oben erwähnte Anlagerung des Loches an ein Aktivatoratom. Wie die Lumineszenzuntersuchungen an Kristallphosphoren zeigen, ist die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus den Aktivatortermen ins

<sup>9)</sup> H. Kallmann u. R. Warminsky, l. c. S. 71.

V-Band um einige Größenordnungen größer als die für Übergänge aus dem L-Band in die Aktivatorterme. Das Loch im V-Band wird also in sehr kurzer Zeit von einem Elektron aus einem Aktivatorterm aufgefüllt. Damit ist die positive Ladung im Gitter lokalisiert und scheidet für den weiteren Stromtransport aus.

So einfach sich nun die Verstärkung qualitativ verstehen läßt, so schwierig ist es, einen vernünftigen „Verstärkungsfaktor“ zu definieren, der wirklich die Materialeigenschaften des Halbleiters charakterisiert. Dem Begriff des Verstärkungsfaktors liegt die Vorstellung zugrunde, daß es einen ausgezeichneten „normalen“ Photoeffekt gibt; bei dem für jedes absorbierte Quant eine elektrische Ladung getrennt und an die Feldgrenzen transportiert, also eine Ladungseinheit gemessen wird. Ist der gemessene Strom größer als es diesem Mechanismus entspricht, so wird der Quotient der wirklich transportierten Elementar-Ladungen und der absorbierten Quantenzahl als Verstärkungsfaktor angesehen. Diese Auffassung ist aber bei den metallähnlich leitenden Photohalbleitern nicht haltbar, da zwei völlig verschiedene Mechanismen miteinander verglichen werden.

Einen „normalen“ Photoeffekt im oben definierten Sinne stellt der klassische „primäre“ Photoeffekt von Gudden und Pohl dar. Dabei ist durch passende Wahl der experimentellen Bedingungen dafür gesorgt, daß keine Rekombination einmal getrennter Ladungen eintritt und die Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode verhindert wird. Für den gesättigten Primärstrom gilt

$$J = e \cdot a^* \quad (1)$$

( $e$  = Elementarladung,  $a^*$  = Zahl der sekundlich absorbierten Quanten). Der Strom hängt lediglich von der insgesamt absorbierten Quantenzahl ab; die geometrischen Abmessungen des Kristalls spielen keine Rolle. Infolgedessen hat es auch keinen Sinn, eine Photoleitfähigkeit zu definieren. Bei der Berechnung der Leitfähigkeit aus dem Photostrom gehen die Kristallabmessungen ein; da der Photostrom hiervon unabhängig ist, würde die Leitfähigkeit eine Funktion der Kristalldimensionen sein.

Bei den Halbleiterphotozellen ist das Gudden-Pohlsche Modell zur Beschreibung der Leitungsvorgänge ungeeignet. Die Photoleitung besteht nicht mehr in einem Abtransport photoelektrisch getrennter Ladungen, sondern in einer geschlossenen Translationsbewegung einer Elektronenwolke. Die Verhältnisse liegen also so ähnlich wie bei dem Plasma einer Gasentladung<sup>9)</sup>. Hier wie dort hängt die Leitfähigkeit von der Konzentration der freien Leitungselektronen und ihrer Beweglichkeit ab. Die Konzentration wiederum wird durch das sich einstellende Gleichgewicht zwischen der Nachlieferung durch Ionisation und der Rekombination bestimmt. Genau so wenig, wie sich einem Vergleich des Entladungsstromes mit der Anzahl der thermisch abgespaltenen Elektronen ein physikalischer Sinn unterlegen ließe, ist dies im Falle der Photoleitung möglich. Noch deutlicher zeigt dies eine kurze Rechnung.

Für die metallähnliche Leitung sind — genau wie bei einer Gasentladung — nicht die absoluten Größen von Photostrom und absorbierten Quantenzahl kennzeichnend, sondern die auf die Volumeinheit bezogenen. Es ist

$$i = e \cdot n_e \cdot b_e \cdot \mathcal{E} \quad (2)$$

( $i$  = Stromdichte,  $n_e$  = Elektronenkonzentration,  $b_e$  = Elektronenbeweglichkeit,  $\mathcal{E}$  = Feldstärke).

<sup>9)</sup> F. Möglich u. R. Rompe, Physik. Z. 41, 236 (1940).



Stellt man die einfachste Bilanz für die Trägerkonzentration auf, so wird

$$n_e = \sqrt{\frac{a}{\beta}} \quad (3)$$

( $a$  = Anzahl der sekundlich absorbierten Quanten pro  $\text{cm}^3$ ;  $\beta$  = Rekombinationskoeffizient). Damit wird bei gleicher Stromdichte im Kristall der Gesamtstrom

$$J = e \cdot b_e \cdot B \cdot D \cdot \sqrt{\frac{a^*}{\beta \cdot L \cdot B}} \cdot \mathcal{E} \quad (4)$$

$$= e \cdot b_e \cdot D \cdot \sqrt{\frac{a^* \cdot B}{\beta \cdot L}} \cdot \mathcal{E} \quad (5)$$

( $B$  = Breite,  $D$  = Dicke des Kristalls,  $L$  = Elektrodenabstand). Bildet man zur Errechnung des Verstärkungsfaktors den Quotienten von (5) und (1), so erhält man

$$V = b_e \cdot D \cdot B^{\frac{1}{2}} (a^* \cdot \beta \cdot L)^{-\frac{1}{2}} \mathcal{E} \quad (6)$$

einen Ausdruck, der zum technischen Vergleich verschiedener Zellen nützlich sein mag, von dem man aber keine Aufschlüsse über den physikalischen Sachverhalt erwarten darf. Die Halbleitereigenschaften des Kristalls sind in dem einfachen Modell, das der Rechnung zugrunde liegt, vollständig durch die Größen  $\beta$  und  $b_e$  charakterisiert. Während  $\beta$  von der Konzentration und der energetischen Verteilung der Aktivatorterme abhängt, wird  $b_e$  von der Form des Haftstellenspektrums beeinflusst. Durch wiederholte Anlagerung und thermische Wiederablösung wird die freie Weglänge und damit die Beweglichkeit der Elektronen herabgesetzt. Bei kleinen Haftstellenkonzentrationen, wenn also die Zahl der Haftstellen vergleichbar wird mit der Zahl der Leitungselektronen, müßte dieser Effekt auch noch konzentrationsabhängig werden in dem Sinne, daß bei steigender Elektronenkonzentration die Beweglichkeit größer wird, da Anlagerungen relativ seltener erfolgen.

### Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit

Damit ist jetzt ein Modell des Leitungsvorganges gewonnen, das sich rechnerisch behandeln läßt. Zuvor seien die Grundzüge dieses Modells noch einmal kurz zusammengefaßt.

Im unbelichteten Zustand ist der CdS-Kristall ein idealer Isolator. Bei Absorption von Lichtquanten im Bereich von etwa 7000 Å bis ins ferne UV stellt sich eine Elektronenkonzentration im  $L$ -Band ein, die durch das Gleichgewicht zwischen der Nachlieferung von Elektronen durch Photoeffekt und den Verlusten durch Rekombination bestimmt ist. Ein äußeres Feld ändert an diesem Gleichgewicht nichts, da jedes abwandernde Elektron durch ein von der Kathode her zuwanderndes ersetzt wird. Konzentration der Ladungsträger und ihre Beweglichkeiten bestimmen die zustande kommende Photoleitfähigkeit. Infolge der viel größeren Beweglichkeit der Elektronen wird der Strom dabei fast ausschließlich von den Elektronen getragen; der Einfluß der positiven Löcher erschöpft sich in einer Verstärkung des Stromes, der nach dem Gudden-Pohlschen Mechanismus zu erwarten wäre. Die Beweglichkeit ist wellenlängenunabhängig, aber

vermutlich eine Funktion der Konzentration der Ladungsträger und der gitterfremden Terme.

Zu den folgenden Untersuchungen wurden Spaltzellen aus CdS verwendet, d. h. Kristalle, bei denen einseitig zwei Elektroden aufgedampft wurden, wobei ein schmaler Spalt, der photoelektrisch wirksame Teil, freibleibt. Die Elektroden erzeugen im Kristall ein inhomogenes Feld, das quer zur Einfallsrichtung der Strahlung verläuft (Querfeld). Zur Vereinfachung der Rechnung werde jedoch angenommen, daß das erzeugte Feld homogen ist; der dadurch entstehende Fehler ist in den meisten Fällen vernachlässigbar.

Zur Berechnung des Photostroms werde ein Koordinatensystem so in den Kristall gelegt, daß die  $x$ -Achse mit der Richtung des angelegten Feldes zusammenfällt. Die  $y$ -Achse zeige in die Richtung des Spaltes und die  $z$ -Achse in die Richtung der einfallenden Strahlung. Die Stromdichte  $i$  ist gegeben durch

$$i = e \cdot n_e \cdot b_e \cdot \mathcal{E}. \quad (7)$$

Den Gesamtstrom erhält man durch Integration über den Querschnitt

$$J = \int_0^D \int_0^B e n_e b_e \mathcal{E} dy dz \quad (8)$$

$$J = B \cdot e \cdot \mathcal{E} \int_0^D b_e n_e dz. \quad (9)$$

Setzt man die Beweglichkeit in erster Näherung konstant, so hängt der Strom lediglich von dem Integral über die Elektronenkonzentration ab.

Zur Berechnung der Elektronenkonzentration sind schon verschiedentlich Differentialgleichungssysteme aufgestellt und diskutiert worden<sup>10)</sup>, die die Übergänge zwischen den einzelnen Termgruppen berücksichtigen. Im stationären Falle, bei dem die zeitlichen Ableitungen verschwinden, erhält man eine Gleichung 4. oder noch höheren Grades, deren Auswertung außerordentlich mühsam ist. Mit dem Resultat läßt sich immer noch nicht viel anfangen; die vielen auftretenden Koeffizienten sind noch nicht einmal größenordnungsmäßig bekannt und teilweise stark von den nichtidealen Eigenschaften der Kristalle abhängig. Außerdem vernachlässigen diese Systeme den äußerst wichtigen Abfall der Elektronenkonzentration mit der Schichttiefe, da die sonst auftretenden  $e$ -Funktionen die Rechnung noch mehr erschweren. Für den vorliegenden Fall ist es daher zweckmäßiger, die Rekombinationsverluste einfach durch ein quadratisches Glied anzusetzen. Der Einfluß der Aktivator- und Anlagerungsterme läßt sich dann summarisch dadurch beschreiben, daß man den Rekombinationskoeffizienten und die Elektronenbeweglichkeit als Funktion der Aktivator- bzw. Haftstellenkonzentration ansieht.

Für die zeitliche Änderung der Elektronenkonzentration im  $L$ -Band in der Schichttiefe  $z$  läßt sich dann folgende Bilanz aufstellen:

$$\frac{dn_e}{dt} = a_0 \cdot \mu e^{-\mu z} - \beta n_e n_i + D \operatorname{div} \operatorname{grad} n_e + b_e \operatorname{div} (n_e \cdot \mathcal{E}) \quad (10)$$

<sup>10)</sup> W. de Groot, *Physica* **6**, 275 (1939); **7**, 432 (1940); D. J. Blochinzew, *Physik. Z. Sowjetunion* **12**, 586 (1937); F. Möglich u. R. Rompe, l. c.

( $a_0$  = Anzahl der sekundlich einfallenden Quanten pro  $\text{cm}^2$ ,  $\mu$  = Absorptionskoeffizient,  $\beta$  = Rekombinationskoeffizient,  $n_i$  = Konzentration der Löcher,  $D$  = Diffusionskoeffizient). Dabei ist  $a_0 \mu e^{-\mu z}$  die Zahl der in der Tiefe  $z$  im Einheitsvolumen absorbierten Quanten,  $\beta n_e n_i$  die Zahl der durch Rekombination verloren gehenden Elektronen,  $D \operatorname{div} \operatorname{grad} n_e$  die Änderung der Elektronenkonzentration infolge Diffusion und  $b_e \operatorname{div} (n_e \mathfrak{E})$  die Änderung der Elektronenkonzentration infolge der Rückdrift im Feld. Entsprechend findet man für die zeitliche Änderung der Zahl der Löcher

$$\frac{dn_i}{dt} = a_0 \mu e^{-\mu z} - \beta n_e n_i. \quad (11)$$

Die Beweglichkeit und der Diffusionskoeffizient der Löcher ist aus den oben erwähnten Gründen = 0 gesetzt. Für das sich durch Diffusion ausbildende Quersfeld findet man

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (n_i - n_e). \quad (12)$$

Als Nebenbedingung kommen noch hinzu

$$\int_0^D n_e dz = \int_0^D n_i dz \quad (13)$$

und

$$n_e(\infty) = n_i(\infty) = 0. \quad (14)$$

Die linken Seiten von (10) und (11) verschwinden im Gleichgewichtszustand, so daß man ein System von Differentialgleichungen zweiter Ordnung erhält. Als ebenes Problem vereinfacht es sich zu:

$$a_0 \mu e^{-\mu z} - \beta n_e n_i + D \frac{d^2 n_e}{dz^2} + b_e \frac{d}{dz} (n_e \mathfrak{E}_z) = 0 \quad (15)$$

$$a_0 \mu e^{-\mu z} - \beta n_e n_i = 0 \quad (16)$$

$$\frac{d\mathfrak{E}_z}{dz} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (n_i - n_e) \quad (17)$$

$$\int_0^D n_e dz = \int_0^D n_i dz \quad (18)$$

$$n_e(\infty) = n_i(\infty) = 0. \quad (19)$$

Dieses Differential-Gleichungssystem läßt sich leider nicht in geschlossener Form integrieren.

Glücklicherweise läßt sich für  $z \gg \frac{1}{\mu}$  eine sehr gute Näherungslösung dieser Gleichung angeben. Der Einfluß der Diffusion interessiert ja vor allen Dingen im Gebiet der Grundgitterabsorption, wo Absorptionstiefen  $z_0 = \frac{1}{\mu}$  von der Größenordnung  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  auftreten. Läßt sich zeigen, daß die Elektronenkonzentration in einer um eine Größenordnung dickeren Schicht auf praktisch bedeutungslose Werte abgesunken ist, so wird man mit gutem Recht bei einer weiteren

Rechnung die Diffusion in erster Näherung überhaupt vernachlässigen dürfen.

Nun kann man aber für  $z \gg \frac{1}{\mu} n_i = 0$  setzen. Dann liefert (15) mit (16):

$$D \frac{dn_s}{dz} + n_s b_s \mathfrak{E}_z = 0. \quad (20)$$

Aus (17) wird:

$$\frac{d\mathfrak{E}_z}{dz} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} n_s. \quad (21)$$

Nach Elimination von  $n_s$  erhält man mit der Abkürzung  $\eta = \frac{b_s}{D}$

$$\frac{d^2 \mathfrak{E}_z}{dz^2} + \eta \mathfrak{E}_z \frac{d\mathfrak{E}_z}{dz} = 0. \quad (22)$$

Diese Gleichung läßt sich sofort einmal integrieren zu

$$\frac{d\mathfrak{E}_z}{dz} + \frac{\eta}{2} \mathfrak{E}_z^2 = C. \quad (23)$$

Die Integrationskonstante ergibt sich aus der Bedingung, daß  $\mathfrak{E}_z$  im Unendlichen verschwinden soll, zu 0. Nochmalige Integration liefert

$$\mathfrak{E}_z = \frac{C'}{1 + \frac{\eta}{2} C' z}. \quad (24)$$

Zur Bestimmung der Konstante  $C' = \mathfrak{E}_z(0)$  gelangt man durch folgende Überlegung: Für  $z \gg z_0$  wird die Verteilung der positiven Ladungen in guter Annäherung durch eine Flächenladung  $e N_0 = \int_0^\infty e n_i dz$  ersetzt werden können. Dann ist  $C'$  bestimmt durch

$$\text{Div } \mathfrak{E}_z(0) = \mathfrak{E}_z(0) = \frac{N_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (25)$$

also  $C' = \frac{N_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}$  und

$$\mathfrak{E}_z = \frac{\frac{N_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0}}{1 + \frac{\eta N_0 e}{2 \varepsilon \varepsilon_0} z}. \quad (26)$$

Daraus mittels (21)

$$n_s = \frac{N_0^2 \kappa}{(1 + \kappa N_0 z)^2} \quad (27)$$

mit der Abkürzung  $\kappa = \frac{e \eta}{2 \varepsilon \varepsilon_0}$ .

Wie man sich leicht überzeugt, ist (25) äquivalent mit der Bedingung

$$N_0 = \int_0^\infty n_s dz. \quad (28)$$

Zur numerischen Auswertung von (27) ist noch die Kenntnis des Wertes  $\eta$  erforderlich. Wie schon wiederholt dargelegt, lassen sich dafür die gaskinetischen Ansätze verwenden. Danach ist  $\eta = \frac{e}{kT}$ <sup>11)</sup> und für Zimmertemperatur  $\kappa = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ .

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. R. Seeliger, Angewandte Atomphysik, Springer, 1938, S. 161.

Schon für kleine  $N_0$  und  $z$  wird damit  $N_0 \propto z \gg 1$  und (27) vereinfacht sich zu

$$n_e = \frac{1}{\kappa z^2}. \quad (29)$$

Für  $z = 10^{-4}$  findet man eine Elektronenkonzentration der Größenordnung  $10^{11}$ , die also vernachlässigbar klein ist. Die Diffusion bewirkt also in erster Näherung keine Verbreiterung des leitenden Bereichs. Die in einer früheren Mitteilung gemachten Bemerkungen<sup>12)</sup> über eine Verbreiterung des leitenden Bereichs wären also dahingehend zu präzisieren, daß die Diffusion jedenfalls von sich aus nichts dazu beiträgt. Wo eine solche Verbreiterung festzustellen ist, läßt sie sich stets auf Quersfelder zurückführen, die entweder durch den Verlauf des äußeren Feldes oder durch Raumladungseffekte verursacht werden.

Unter Vernachlässigung der Diffusion reduziert sich die Gl. (15) auf

$$\frac{dn_e}{dt} = a_0 \mu e^{-\mu z} - \beta n_e^2 = 0 \quad (30)$$

$$n_e = \left(\frac{a_0}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\mu z}{2}}. \quad (31)$$

Für die Gesamtzahl der Elektronen findet man

$$N_e = \int_0^D n_e dz = 2 \left(\frac{a_0}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \mu^{-\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{\mu D}{2}}\right). \quad (32)$$

Nun ist aber der Photostrom dieser Größe direkt proportional. Der spektrale Verlauf der Leitfähigkeit ist also bis auf eine Konstante als Funktion des Absorptionskoeffizienten und der Dicke festgelegt. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Funktion  $n_e = c \cdot \mu^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu D}{2}}\right)$  für einen Kristall von  $10^{-3}$  cm Dicke. Sie nimmt

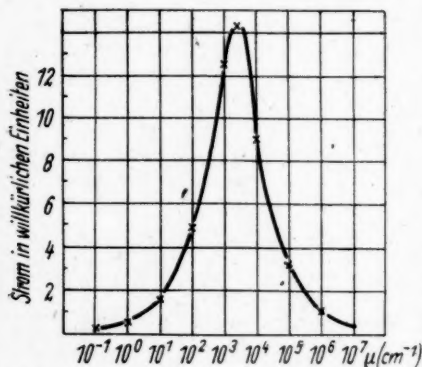


Abb. 3. Leitfähigkeit als Funktion des Absorptionskoeffizienten für einen Kristall von  $10^{-3}$  cm Dicke

Leitfähigkeitsspektrum das Absorptionsspektrum berechnen. Abb. 4 zeigt den gemessenen Verlauf der Leitfähigkeit für einen Kristall von etwa  $10^{-3}$  cm Dicke für

<sup>12)</sup> J. Fassbender, l. c.

<sup>13)</sup> J. H. Gisolf, Physica **6**, 84 (1939).



konstant gehaltene eingestrahlte Energie. Man sieht im Gebiet der Grundgitterabsorption den Anstieg der Leitfähigkeit mit der Wellenlänge, der innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Kurve  $\alpha = \frac{E}{h\nu}$  zusammen fällt. (Die starke Streuung der

Meßpunkte rührt von der geringen Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden thermoelektrischen Meßeinrichtung her.) In diesem Gebiet ist also die Leitfähigkeit bei gleicher Quantenzahl und nicht bei gleicher Energie konstant, wie man es ja auch erwarten soll.

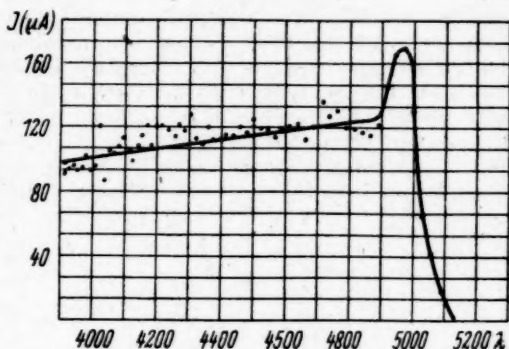


Abb. 4. Leitfähigkeit eines CdS-Kristalls von  $10^{-3}$  cm Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge für konstante eingestrahlte Energie

Errechnet man aus dem Leitfähigkeitsspektrum das Absorptionsspektrum, so erhält man die Kurve der Abb. 5. Die Kurve verläuft etwa so, wie man es erwarten sollte, ist vollkommen glatt und ergibt als Absorptionskoeffizienten für das Grundgittergebiet rund  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert erscheint etwas zu klein; wenn man aber bedenkt, daß sich von vornherein ebensogut irgendeine andere Größenordnung

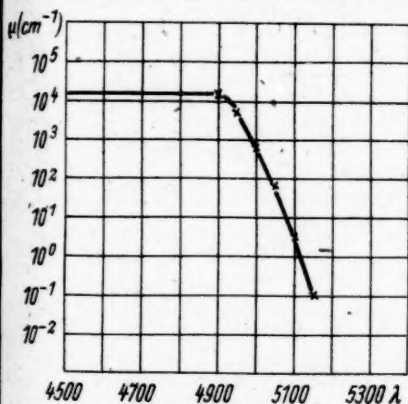


Abb. 5. Aus den Kurven der Abb. 3 und 4 errechnetes Absorptionsspektrum

gitterabsorption 4900 Å gemessen, so daß man diese kurzwelligen Werte als richtig ansehen darf.

hätte ergeben können, so darf man in der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung eine Bestätigung der verhältnismäßig groben Theorie erblicken. Auffällig ist außerdem die Lage der Absorptionskante bei 4900 Å, die gegenüber den bisher angegebenen Werten um etwa 300 Å zu weit im Kurzwelligen liegt. Nun haftet aber den bisherigen Messungen der Absorptionskante der Nachteil an, daß diese einfach als die Grenze totaler Undurchlässigkeit bestimmt wurde, wobei die Werte je nach Empfindlichkeit der Meßapparatur und der Dicke der verwendeten Kristalle etwas schwankt. In neuerer Zeit hat Weiss<sup>14)</sup> an dünnen CdS-Schichten für die Kante der Grund-

<sup>14)</sup> K. Weiss, l. c.

## Selektives Maximum

Das Maximum der Leitfähigkeit ergibt sich von selbst ohne irgendwelche zusätzliche Annahmen aus der Änderung des Absorptionskoeffizienten und ist durch den bimolekularen Rekombinationsvorgang bedingt. Anschaulich läßt sich dies folgendermaßen verstehen: Im Gebiet der Grundgitterabsorption verläuft die Photoleitung in einer dünnen Oberflächenschicht, wobei die quadratisch von der Elektronenkonzentration abhängigen Rekombinationsverluste besonders groß sind. Im Gebiet des Maximums verteilt sich die annähernd gleiche absorbierte Quantenzahl über eine dickere Schicht, wodurch die Gesamtzahl der Elektronen infolge geringerer Rekombinationsverluste ansteigt und die resultierende Photoleitfähigkeit größer wird. Im fernen Ausläufer nimmt die Absorption wieder ab, so daß die Leitfähigkeit infolge verminderter absorbierter Quantenzahl wieder geringer wird.

Das Maximum der Leitfähigkeit liegt dann bei

$$\frac{dN}{d\mu} = 0. \quad (33)$$

Daraus

$$1 + \mu D = e^{\frac{\mu D}{2}}. \quad (34)$$

Diese Gleichung hat die Lösung

$$\mu D \approx 2,52. \quad (35)$$

Die Gesamtabsorption

$$A = \mu \int_0^D e^{-\mu z} dz = 1 - e^{-\mu D} \quad (36)$$

beträgt an dieser Stelle

$$A = 1 - e^{-2,52} = 0,92. \quad (37)$$

Da die Lage des Maximums nur von dem konstanten Wert  $\mu \cdot D$  abhängt, verschiebt es sich (genau wie die Kante der Grundgitterabsorption, die ja auch durch einen konstanten Wert von  $\mu \cdot D$  gekennzeichnet ist) mit dickeren Kristallen zu längeren Wellen. Außerdem nimmt die relative Höhe des Maximums, die Überhöhung, zu. Dafür erhält man aus (32)

$$\frac{N_{\max}}{N_{\text{Band}}} = \frac{\mu_{\max}^{-\frac{1}{2}} \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\mu_{\max} D}{2} \right] \right)}{\mu_{\text{Band}}^{-\frac{1}{2}} \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\mu_{\text{Band}} D}{2} \right] \right)} \approx C \cdot \mu_{\max}^{-\frac{1}{2}} = C' \cdot D^{\frac{1}{2}}. \quad (38)$$

Abb. 6 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit in der Nähe des Maximums für zwei Kristalle verschiedener Dicke. Man erkennt deutlich die Verschiebung und die zunehmende Überhöhung. Die Leitfähigkeit im Gebiet des Ausläufers, die ebenfalls ein Volumeneffekt ist, nimmt gleichfalls zu.

Während die Höhe des Maximums als Volumeneffekt von der Dicke des Kristalls abhängt, sollte die Leitfähigkeit im Gebiet der Grundgitterabsorption von der Kristalldicke unabhängig sein, da die Leitung nur in einer dünnen Oberflächenschicht stattfindet. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Leitfähigkeit

im Grundgittergebiet ebenfalls von den nichtidealen Eigenschaften des Kristalls beeinflusst wird, wie schon oben auseinandergesetzt. Abb. 7 zeigt die Meßergebnisse für einige Kristalle, die mit Ausnahmen des dicksten alle aus einem Herstellungsgang stammen, so daß mit einer etwa einheitlichen Aktivierung gerechnet werden kann. Die auf gleichen Elektrodenabstand und gleiche Kristalllänge um-

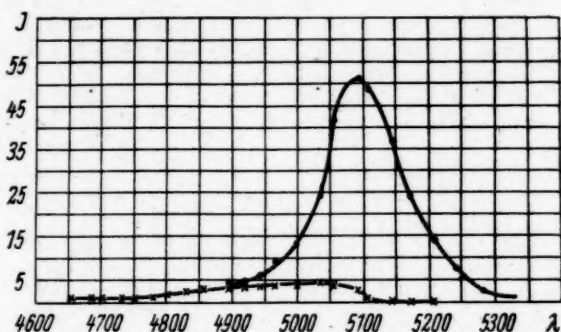


Abb. 6. Leitfähigkeitsspektrum eines dünnen und eines dicken Kristalls

gerechnete Leitfähigkeit streut im Gebiet des Grundgitters um etwa 1:2. Die gleichzeitig aufgetragenen Werte für  $N_{\max} : N_{\text{Band}}$  liegen unregelmäßiger; die gestrichelte Gerade gibt den theoretisch zu erwartenden Anstieg mit  $D^{\frac{1}{2}}$ .

Es ist natürlich nicht auszuschließen, daß auch noch andere Effekte zum Zustandekommen des Maximums beitragen. Vor allen Dingen dürfte sich die Änderung des Reflexionsvermögens mit der

Wellenlänge in gleicher Art auswirken. Bezieht man nämlich, wie dies zumeist wegen der Schwierigkeit genauer Absorptions- und Reflexionsmessungen geschieht, die Leitfähigkeit auf die auf fallende Energie, so täuscht die im Gebiet der Grundgitterabsorption einsetzende metallische Reflexion ein Absinken der Leitfähigkeit vor. Der Anstieg des Reflexionsvermögens reicht jedoch nicht aus, um die starke Überhöhung im selektiven Maximum, die oft einen Faktor 1:30 und mehr erreicht, allein zu erklären. Andererseits läßt sich natürlich auch sagen, daß bei jedem Leitungsvorgang, der nach einem nicht monomolekularen Rekombinationsmechanismus abläuft, ein derartiges Maximum der Leitfähigkeit auftreten muß.

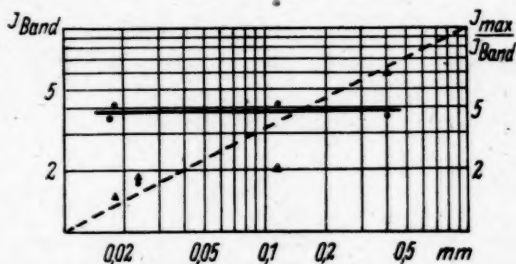


Abb. 7. Grundgitterleitfähigkeit und Verhältnis der Leitfähigkeit im Maximum zu der im Grundgittergebiet für Kristalle verschiedener Dicke

Daß noch andere Effekte zum Zustandekommen des selektiven Maximums beitragen, geht aus den Messungen von Frerichs<sup>15)</sup> hervor, wonach die Leitfähigkeit stark feldstärkenabhängig ist. Bei unseren Versuchen fanden wir, daß für nicht zu große Feldstärken und mittlere Belichtungsintensitäten das Ohmsche Gesetz gewahrt bleibt. Erst bei hohen Feldstärken und Belichtungsintensitäten machen sich Abweichungen bemerkbar. Eine Messung des Effekts ist ziemlich schwierig, da man hart an der Grenze des Wärmedurchschlags arbeitet. Wegen der Schwierigkeit, für Meßzwecke geeignete Kristalle herzustellen, wurde eine nähere Untersuchung des Problems vorläufig zurückgestellt; möglicherweise handelt es sich um einen thermischen Effekt.

### Intensitätsabhängigkeit des Photostroms

Für die Abhängigkeit des Photostroms von der Belichtungsintensität bei konstant gehaltener Wellenlänge findet man einfach aus (31)

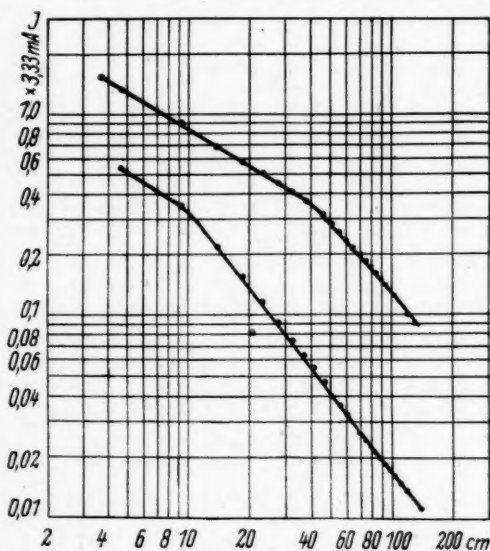


Abb. 8. Intensitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit. Untere Kurve: Monochromatische Strahlung 4916 Å. Obere Kurve: Gesamtstrahlung einer Quecksilberhöchstdrucklampe

um 0,7 herum entsprechen, so daß (39) zu schreiben wäre

$$J = \text{const} \cdot a_0^\alpha \quad 0,5 \leq \alpha \leq 1. \quad (41)$$

Formal läßt sich dieses Ergebnis so interpretieren, daß man den Rekombinations-exponenten in (30) nicht gleich 2, sondern variabel zwischen 1 ... 2 ansetzt.

<sup>15)</sup> R. Frerichs, l. c.

$$J = \text{const} \cdot a_0^{\frac{1}{2}}. \quad (39)$$

Der Photostrom sollte also der Wurzel aus der eingestrahlten Quantenzahl proportional sein. Zur Kontrolle dieser Beziehung wurde der Austrittsspalt des Monochromators als Lichtquelle benutzt und die Intensität durch Veränderung des Abstands der Zelle variiert. Dann gilt für den Photostrom

$$J = C \cdot a_0^{\frac{1}{2}} = C \cdot \left( \frac{a_{00}}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (40)$$

In logarithmischen Koordinaten sollte man eine Gerade mit der Steigung  $-1$  erhalten. In Wirklichkeit findet man zwar Geraden (Abb. 8), aber mit Neigungen, die Exponenten zwischen 0,5 ... 1— meist

Diese Abweichung vom bimolekularen Rekombinationsmechanismus ist von den Untersuchungen des An- und Abklingens der Lumineszenz von Kristallphosphoren schon seit langem bekannt<sup>16)</sup> und hat bis heute noch keine befriedigende Aufklärung gefunden. Ein Erklärungsversuch de Groot's<sup>16)</sup>, der die Verkleinerung von  $\alpha$  auf eine Überlagerung von Abklingkurven verschiedener Intensität entsprechend den verschiedenen Schichttiefen des Kristalls zurückführen will, kann im vorliegenden Fall nicht zutreffen, da im stationären Gleichgewichtszustand gemessen wird. Es liegt nahe, an das Zusammenwirken eines bi- und eines monomolekularen Rekombinationsprozesses zu denken, so daß der nicht ganzzahlige Exponent nur eine angenäherte Darstellung einer Potenzreihenentwicklung wäre. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde die Intensität im Verhältnis 1:10<sup>3</sup> variiert; von einer Krümmung der Kurve, die im Bereich kleiner Intensitäten dann auftreten müßte, ist nichts zu merken.

Richtiger erscheint eine von Birus<sup>17)</sup> angegebene Deutungsmöglichkeit. Er schlägt vor, die scheinbare Verkleinerung des Exponenten auf die Mitwirkung der „flachen“ Anlagerungsterme zurückzuführen. Wie schon oben dargelegt, verursachen diese eine Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Konzentration zu, so daß der resultierende Strom größer ist, als es dem quadratischen Rekombinationsgesetz entsprechen würde. Eine Entscheidung über die Brauchbarkeit dieses Vorschlages könnte natürlich nur eine rechnerische Behandlung dieses Problems bringen, die auf Schwierigkeiten stößt. Bei den Ansätzen von de Groot und anderen, die die Wechselwirkung mit den Anlagerungstermen berücksichtigen, wird die statistische energetische Verteilung der Anlagerungsterme durch eine mittlere „Ablöseenergie“  $\varepsilon$  ersetzt. Die Lösung der Gleichungssysteme für Gleichgewichtszustände führt deshalb immer auf algebraische Funktionen, die den gleitenden Exponenten nicht wiedergeben können. Voraussetzung einer erfolgreichen mathematischen Behandlung wäre die Kenntnis in Abhängigkeit von der Energie, eine Aufgabe.

### Ultrarotausleuchtversuche

Eine weitere Gruppe etwas undurchsichtiger Erscheinungen bilden die Ultrarotausleuchtversuche. Sie waren der Anlaß dazu, daß für das selektive Maximum eine Leitung in den Anlagerungstermen mit erhöhter Beweglichkeit angenommen wurde. Frerichs fand nämlich, daß die durch Einstrahlung im Gebiet des selektiven Maximums erzeugbare Leitfähigkeit bei Belichtung mit Ultrarot stark abnimmt<sup>18)</sup>, sich also „ausleuchten“ läßt, wohingegen der Effekt im Gebiet der Grundgitterabsorption vernachlässigbar klein ist. Ebenso fanden Kallmann und Mitarbeiter<sup>19)</sup> eine Reihe von Ausleuchteffekten bei Bestrahlung mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen. Sie lassen sich alle unter folgenden Annahmen verstehen:

1. Die Ultrarotausleuchtung ist ein Volumeffekt.
2. Außer den „thermisch (bei Zimmertemperatur) aktiven“ Haftstellen gibt es noch solche, deren energetischer Abstand von der unteren Kante des  $L$ -Bandes so groß ist, daß bei Zimmertemperatur keine Ablösung der in ihnen angelagerten Elektronen erfolgen kann.

<sup>16)</sup> W. de Groot, *Physica* **7**, 432 (1940).

<sup>17)</sup> K. Birus, *Erg. d. ext. Naturw.* **20**, 28 (1942).

<sup>18)</sup> R. Frerichs, *l. c.*

<sup>19)</sup> H. Kallmann u. R. Warminsky, *l. c.*



Die erste Annahme würde bedeuten, daß die Ultrarotabsorption nicht durch die freien Elektronen, sondern durch irgendeine andere Eigenschaft des Real-kristalls hervorgerufen wird. Sie wird durch die Kallmannschen Versuche<sup>17)</sup> nahegelegt, die zeigen, daß eine Ultrarotbelichtung vor Beginn der Bestrahlung, also vor dem Vorhandensein freier Elektronen, eine Herabsetzung des Verstärkungsfaktors verursacht.

Die Existenz von Haftstellen mit größerem Abstand von der unteren Kante des  $L$ -Bandes ist schon früher gefordert worden. Sie treten normalerweise nicht in Erscheinung, da sie dauernd besetzt sind. (Zur Kompensation der Raumladung muß natürlich eine gleiche Anzahl von Aktivatoratomen ionisiert sein.) Durch Temperaturerhöhung und Ultraroteinstrahlung lassen sie sich entleeren und rufen dann die Thermolumineszenz und die scheinbare Erhöhung der Lichtsumme hervor.

Die Ultrarotausleuchtung bewirkt nun eine Ablösung der in diesen Haftniveaus angelagerten Elektronen; die jetzt unbesetzten Haftstellen verursachen dann eine starke Verminderung der Beweglichkeit, weil infolge des großen energetischen Abstandes von der Bandkante die Anlagerungswahrscheinlichkeit besonders groß ist. Bei einer Oberflächenleitung im Querfeld tritt dieser Effekt nicht so stark in Erscheinung, da die Konzentration der Leitungselektronen jetzt um 2 bis 3 Größenordnungen größer ist, die relative Konzentration der Haftstellen also um den gleichen Faktor kleiner wird.

Im Längsfeld sind Unterschiede in der Auswirkung der Ultrarotvorbestrahlung bei stark und schwach absorbierter anregender Strahlung zu erwarten. Schwach absorbierte Strahlen, etwa  $\beta$ -Strahlen, die den ganzen Kristall durchsetzen, werden in verhältnismäßig kurzer Zeit den Effekt rückgängig machen, indem einfach der Ausgangszustand wieder hergestellt wird. Bei stark absorbierter Strahlung, die in einer dünnen Oberflächenschicht stecken bleibt, werden zwar im Laufe der Zeit die tiefen Haftstellen aufgefüllt. Da aber in den tieferen Kristallschichten keine Anregung stattfindet, fehlen die positiven Löcher, die im Normalzustand die Raumladung kompensieren. Es bildet sich also eine negative Raumladung und damit ein Gegenfeld aus, das den Strom klein hält. Durch die gelegentlich auch in größerer Schichttiefe stattfindenden Anregungen wird allmählich die notwendige Konzentration ionisierter Aktivatoratome wieder hergestellt, so daß der Strom langsam auf den ursprünglichen Wert anwächst.

Kallmann und Warminsky beobachteten eine allmähliche geringfügige Abnahme des Photostromes bei  $\alpha$ -Bestrahlung auch ohne Ultrarot-Vorbelichtung; hierfür dürften ebenfalls gelegentliche Anlagerungen von Elektronen in „tiefen“ Haftstellen verantwortlich sein, deren nichtkompensierte Raumladung den Photostrom vermindert.

Es würde hier zu weit führen, alle Ausleuchtversuche durchzudiskutieren. Qualitativ lassen sie sich alle nach dem oben dargelegten Mechanismus deuten. Der stark hypothetische Charakter der hier vorgeschlagenen Deutungsmöglichkeiten darf dabei nicht übersehen werden; vermutlich handelt es sich nur um eine grobe erste Näherung. Andererseits ist es bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse die Deutungsmöglichkeit, die mit den Ergebnissen der Lumineszenzforschung am besten übereinstimmt und mit einem Minimum an zusätzlichen Annahmen auskommt, ohne mit dem Bändermodell in Widerspruch zu geraten.

### Experimentelles

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Durchführung der Messungen bestand darin, Zellen herzustellen, die halbwegs konstante Eigenschaften aufwiesen. Zu Beginn der Versuche machten starke kurzzeitige Stromschwankungen, überlagert von langzeitigeren Änderungen der Zelleigenschaften, exakte Messungen fast unmöglich. Eine Reihe technischer Probleme war zu lösen, ehe mit den eigentlichen Messungen begonnen werden konnte. Von der schließlich erreichten Konstanz und Reproduzierbarkeit geben die Meßkurven eine gute Vorstellung.

Zu den Messungen wurden Kadmiumsulfidkristalle verwandt, die nach einem dem Frerichsschen ähnlichen Verfahren hergestellt wurden, doch wurde bei der Herstellung weniger Wert auf möglichst große, als vielmehr möglichst saubere Kristalle gelegt. Die benutzten Kristalle waren etwa 1,5 mm breit, 10 mm lang und einige 100stel Millimeter dick. Kristalle, die rein optisch eine deutliche Fehlstruktur erkennen ließen, wurden ausgeschieden, eventuell aus längeren Kristallen durch Zerbrechen fehlerfreier Stücke von einigen mm gewonnen. Zur Stromzuführung dienten im Hochvakuum aufgedampfte Elektroden aus Aluminium. Da der Kristall in der Richtung quer zum Spalt nicht integriert (Querstromzelle!), ist es günstig, den Spalt so schmal wie möglich zu machen. Es ließen sich Spaltbreiten bis herab zu 0,02 mm Breite erzielen. Für die Messungen wurden Spalte von 0,05 bis 0,1 mm Breite benutzt, da bei den schmalsten Spalten zu leicht Überbrückungen durch nicht ganz vermeidbare Unsauberkeiten auftreten. Große Schwierigkeiten bereiteten zunächst die Stromzuführungen. Nach verschiedenen Versuchen mit Platinierungsflüssigkeiten, Aquadag und anderen leitenden Kittten, die alle unkontrollierbare und inkonstante Widerstandsübergänge verursachten, wurde schließlich eine rein mechanische Klemmvorrichtung entwickelt, bei der zwei Federn auf die aluminisierten Flächen drücken. Das Problem lag darin, genügend Kontaktdruck zu erhalten, ohne die sehr dünnen Kristalle zu zerbrechen. Die ganze Halterungsvorrichtung wurde so durchgebildet, daß sie in eine Fassung von der Größe einer normalen Sperrschichtzelle eingesetzt und leicht ausgewechselt werden konnte.

Die Messungen der Wellenlängenabhängigkeit für Leitfähigkeit wurden mit einem Leisschen Doppelmonochromator mit Spiegeloptik durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine 12 V 8 A-Glühlampe, von der eine Wendel auf den Spalt abgebildet wurde. Hinter dem Austrittsspalt war in etwa 20 cm Entfernung ein Hohlspiegel schwenkbar angeordnet, so daß der Austrittsspalt abwechselnd auf ein Thermoelement und die Photozelle, die beiderseits des Spaltes befestigt wurden, abgebildet werden konnte. Zwei einstellbare Anschläge begrenzten dabei die Drehung des Spiegels nach beiden Seiten. Als Thermoelement wurde ein von der Firma Müller in Berlin-Zehlendorf hergestelltes Hochvakuum-Thermoelement verwendet. Zur Anzeige diente ein Ruhstratsches Spiegelgalvanometer mit Fernrohrablesung. Mit der Anordnung wurde eine Empfindlichkeit von  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm}^2/\text{sec}$  erreicht. Diese Anordnung ermöglicht es, ohne Änderung der optischen Anordnung kurzzeitig hintereinander die auffallende Energie und den Photostrom zu messen, so daß Fehler durch Inkonstanz der Lampe, Spannungsschwankungen usw. weitgehend eliminiert werden. Außerdem erfolgt die optische Abbildung durch den Spiegel wellenlängenunabhängig; die Reflexionsverluste wirken sich bei Thermoelement und Photozelle in gleicher Weise aus. Für jede Wellenlänge wurde zunächst die Strahlungsintensität kontrolliert, wobei durch

Regelung des Lampenstroms immer auf gleiche Intensität eingestellt wurde, dann nach Schwenkung des Spiegels der Photostrom gemessen. Dadurch erhält man ohne jede Umrechnung sofort den relativen Verlauf der spektralen Empfindlichkeit. Die starke Streuung der Meßpunkte bei Abb. 4 rührt daher, daß entsprechend der geringen Intensität der Glühlampe im UV über den ganzen Bereich mit kleinen Ausschlägen des Galvanometers gearbeitet werden mußte, so daß die relativen Fehler in der Intensitätsmessung verhältnismäßig groß waren.

Zur Messung der Intensitätsabhängigkeit wurde hinter dem Austrittsspalt des Monochromators eine optische Bank mit Teilung angebracht. Es wurde sichergestellt, daß die Zelle genau in der optischen Achse des aus dem Monochromator austretenden Strahlenbündels verschoben wurde. Durch Veränderung des Abstandes wurde eine Intensitätsveränderung im Verhältnis von etwa 1:10<sup>4</sup> erreicht.

Um sicherzustellen, daß der bei großen Intensitäten angedeutete Knick in Abb. 8 reell ist, wurden die Messungen mit dem unzerlegten Licht einer Hg-Höchstdrucklampe wiederholt. Fälschungen durch Nebenlicht wurden dadurch sicher ausgeschlossen, daß die Lampe mit einem lichtstarken Objektiv auf eine Lochblende von 2 mm Durchmesser abgebildet wurde, die als sekundäre Lichtquelle diente.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden in einer einfachen Reihenschaltung von Stromquelle, Meßinstrument und Photozelle durchgeführt. Als Meßinstrument diente je nach Empfindlichkeit der Zelle und der auffallenden Lichtintensität ein Multavi II, ein Drehspulinstrument mit 0,2 mA Vollausschlag und ein kleines Spiegelgalvanometer von Ruhstrat.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1948.)

Es  
elektrisch  
anwen  
Ladun  
Volum  
rotiere  
tenden  
werden  
gleiche  
vonein

Di  
angew  
beweg  
der pa  
Längs  
Unipo  
Rota  
zuläss  
das e  
Linea  
eine e  
bei ei  
gende

V  
sehen  
so kle

1)  
S. 33

# **Relativitätstheorie und Unipolarinduktion**

Von *Teodor Schlomka*

(Mit einem Anhang von Gerhard Schenkel)

(Mit 4 Abbildungen)

## **Inhaltsübersicht**

Es wird gezeigt, wie man die spezielle Relativitätstheorie zur Berechnung des elektrischen Feldes von langsam rotierenden rotationssymmetrischen Magneten anwenden muß. Wesentlich neu ist die dabei auftretende Verteilung wahrer Ladungen, herrührend von den Relativgeschwindigkeiten, die die einzelnen Volumenelemente des rotierenden Körpers gegeneinander haben. Die bei einer rotierenden homogen magnetisierten Kugel nach der Relativitätstheorie auftretenden elektrischen Polarisierungen, Ladungsdichten, Felder, Wirbel und Quellen werden angegeben und mit den entsprechenden Größen der Absoluttheorie verglichen. Die nach beiden Theorien vorhandenen wahren Ladungsdichten sind voneinander verschieden; der Unterschied ist ein Effekt 1. Ordnung in  $v/c$ .

## **I. Einleitung**

Die Relativitätstheorie ist bereits von R. Becker<sup>1)</sup> auf die Unipolarinduktion angewandt worden. Er beschränkt sich dabei jedoch auf die Translationsbewegung eines unendlich langen Magnetstabes von rechteckigem Querschnitt, der parallel zu der einen Querschnittsseite homogen magnetisiert ist und in seiner Längsrichtung mit konstanter Lineargeschwindigkeit bewegt wird. Bei der Unipolarinduktion handelt es sich aber um etwas ganz anderes, nämlich um die Rotation eines endlichen Magnetkörpers. Es ist nun im allgemeinen nicht zulässig, vom elektrodynamischen Verhalten eines unendlich langen Körpers auf das eines begrenzten Körpers zu schließen. Ebenso ist der Übergang von der Linearbewegung zur Rotation nicht ohne weiteres möglich. Es fehlt daher noch eine einwandfreie Darstellung der Verhältnisse, wie sie nach der Relativitätstheorie bei einem rotierenden endlichen Magnetkörper vorhanden sind. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ausfüllung dieser Lücke.

## **II. Das elektrische Feld rotierender Magnete**

Von der naheliegenden Heranziehung der allgemeinen Relativitätstheorie sehen wir ab, weil die bei der Unipolarinduktion vorkommenden Beschleunigungen so klein sind, daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf das elektrodynamische Ver-

<sup>1)</sup> R. Becker, Naturwiss. 20, 917 (1932); Theorie der Elektrizität, Band 2, § 62, S. 334—338 (1933).

halten des rotierenden Magneten haben. Ferner wollen wir zwei Vereinfachungen vornehmen: Beschränkung auf stationäre Zustände und auf so kleine Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$ , daß die momentanen Lineargeschwindigkeiten  $v = |\omega \times r| \ll c$  sind. Unter diesen beiden Voraussetzungen kann das elektrische Feld linear bewegter Körper nach der speziellen Relativitätstheorie auf 3 Arten berechnet werden.

1. Weg: Man bestimmt zunächst die elektrischen und magnetischen Felder  $\mathfrak{E}^0$  und  $\mathfrak{B}^0$ , die der betreffende Körper in dem mit ihm mitbewegten System, in dem er ruht, also in seinem „Ruhsystem“ erzeugt. Der ruhende Beobachter bewegt sich diesem „Ruhsystem“ gegenüber mit der Geschwindigkeit  $-v$ . Man erhält dann das für den ruhenden Beobachter vorhandene elektrische Feld nach der Gleichung

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^0 - \frac{v}{c} \times \mathfrak{B}^0. \quad (1)$$

2. Weg: Man ermittelt zunächst das Vektorpotential  $\mathfrak{A}^0$  und das Skalarpotential  $\varphi^0$  für das Ruhsystem und berechnet hieraus das für den ruhenden Beobachter vorhandene elektrische Feld nach der Gleichung

$$\mathfrak{E} = -\text{grad} \left( \varphi^0 + \frac{v \cdot \mathfrak{A}^0}{c} \right). \quad (2)$$

3. Weg: Aus der Ruhladungsichte  $\varrho^0$  bzw. Ruh-Flächenladungsdichte  $\sigma^0$ , der Ruhstromdichte  $j^0$  bzw. Ruh-Flächenstromdichte  $j_n^0$ , der Ruhpolarisation  $\mathfrak{P}^0$  und der Ruhmagnetisierung  $\mathfrak{M}^0$  erhält man zunächst für den ruhenden Beobachter die Werte

$$\varrho = \varrho^0 + \frac{v \cdot j^0}{c^2} \quad \text{und} \quad \sigma = \sigma^0 + \frac{v \cdot j_n^0}{c^2} \quad (3)$$

sowie

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^0 + \frac{v}{c} \times \mathfrak{M}^0 \quad (4)$$

und berechnet hieraus das für den ruhenden Beobachter vorhandene elektrische Feld nach der Gleichung

$$\mathfrak{E} = -\text{grad} \left( \int \frac{\varrho - \text{div } \mathfrak{P}}{r} d\tau + \int \frac{\sigma - \text{Div } \mathfrak{P}}{r} df \right). \quad (5)$$

Die Anwendung dieser 3 für Linearbewegung geltenden  $\mathfrak{E}$ -Gleichungen zur Berechnung des elektrischen Feldes eines rotierenden, des stationären Zustandes wegen rotationssymmetrischen Magneten hat in zwei Schritten zu erfolgen.

Zunächst ist zu beachten, daß irgendein bei  $A'$  gelegenes Volumenelement  $d\tau'$  infolge der Rotation momentan die Lineargeschwindigkeit  $v_A = \omega \times r'$  gegenüber dem bei  $A$  ruhenden Beobachter hat (vgl. Abb. 1). Dieses so bewegte Volumenelement  $d\tau'$  erzeugt bei  $A$  ein elektrisches Feld  $d\mathfrak{E}_a^{(1)}$ , das nach einem der 3 eben angegebenen Verfahren zu berechnen ist. Durch Summation (Integration) aller dieser Feldstärkenanteile  $d\mathfrak{E}_a^{(1)}$ , die von den verschiedenen Volumenelementen  $d\tau'$  infolge ihrer momentanen,  $A$  gegenüber vorhandenen Lineargeschwindigkeiten bei  $A$  erzeugt werden, erhält man zunächst ein elektrisches Feld  $\mathfrak{E}_a^{(1)}$  in  $A$ .



Es ist aber bei  $A$  noch ein weiteres Feld  $\mathfrak{E}_a^{(2)}$  vorhanden, herrührend von einer Verteilung wahrer Ladungen, die infolge der Rotation in dem rotierenden Magneten auftritt, und zwar aus folgendem Grunde: Bei Linearbewegung eines Magneten haben irgend 2 mitbewegte, bei  $A'$  und  $A''$  gelegene Volumenelemente  $d\tau'$  und  $d\tau''$  keine Relativgeschwindigkeit gegeneinander, da ja beide ein und dieselbe Linear- geschwindigkeit besitzen. Anders bei der Rotation; hier hat  $A'$  die momentane Linear- geschwindigkeit  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v} \times \mathbf{r}'$ ,  $A''$  aber die im allgemeinen davon verschie- dene momentane Linear- geschwindigkeit  $\mathbf{v}_2 = \mathbf{v} \times \mathbf{r}''$ . Es hat also  $d\tau''$  dem Volumenelement  $d\tau'$  gegenüber eine von der Rotation herrührende momen- tane Relativgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\text{rel}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ . Wir nennen diese Relativ- geschwindigkeit im Folgenden „Rota- tions- Gegengeschwindigkeit“. Infolge dieser Rotations- Gegengeschwindig- keit von  $d\tau''$  gegenüber  $d\tau'$  tritt bei  $A'$  eine Feldstärke  $d\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  auf, die wieder nach einem der 3 Wege ermittelt werden kann. Durch Summation aller  $d\mathfrak{E}_i^{(1)'}$ , die infolge der Rotations- Gegengeschwindigkeiten der verschiedenen  $d\tau''$  gegenüber  $A'$  in  $A'$  auftreten, erhält man ein im mitrotie- renden Volumenelement  $d\tau'$  wirkendes elektrisches Feld  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$ . Da der Magnet- körper ein Leiter und  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  im stationären Fall nach (2) oder (5) wirbel- frei ist, bewirkt  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  eine Verteilung wahrer Ladun- gen derart, daß das von diesen Raum- und Flächenladungsdichten  $\rho^*$  und  $\sigma^*$  erzeugte (sekundäre) elektrostatische Feld  $\mathfrak{E}_a^{(2)'}$  das (primäre)  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  in jedem Punkt des Magneten gerade aufhebt.

$\rho^*$  und  $\sigma^*$  erzeugen aber natürlich auch im Außenraum für den ruhenden Beobachter ein elektrisches Feld  $\mathfrak{E}_a^{(2)}$ . Das gesamte Feld im Außenraum ist dann gegeben durch

$$\mathfrak{E}_a = \mathfrak{E}_a^{(1)} + \mathfrak{E}_a^{(2)}. \quad (6)$$

Das wesentlich Neue beim Übergang von der Linearbewegung zur Rotation besteht also in der Berücksichtigung der Rotations- Gegen- geschwindigkeiten und dem daraus resultierenden Auftreten von wahren Raum- und Flächenladungsdichtungen  $\rho^*$  und  $\sigma^*$ .

Die Gesamtheit aller Rotations- Gegengeschwindigkeiten läßt sich leicht übersehen. Es ist

$$\mathbf{v}_{\text{rel}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 = \mathbf{v} \times (\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') = \mathbf{v} \times \mathbf{b}, \quad (7)$$

wo  $\mathbf{b}$  der von  $A'$  nach  $A''$  weisende Vektor ist. Die Rotations- Gegen- geschwindigkeit von  $d\tau''$  (und jedes anderen beliebigen Volumenele- ments des rotierenden Körpers) gegenüber  $d\tau'$  ist demnach so, als

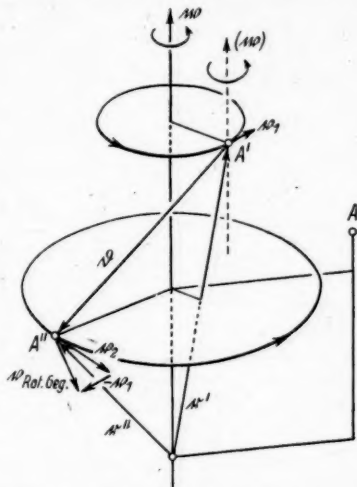


Abb. 1.  $A$  = ruhender Beobachter;  $A'$  und  $A''$  = mitrotierende Volumen- elemente; Rotations- Gegengeschwindig- keit  $\mathbf{v}_{\text{Rot. Geg.}} = \mathbf{v} \times (\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') = \mathbf{v} \times \mathbf{b}$

ob sich der ganze Körper um eine durch  $A'$  gehende, der tatsächlichen Rotationsachse parallele Achse mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  dreht. Auch bei dieser exzentrischen Rotation, bei der natürlich keine Rotations-symmetrie mehr vorhanden ist, tritt kein elektrisches Wirbelfeld auf, weil in  $A'$  immer  $\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = 0$  ist.

$\mathfrak{E}_i^{(1) \prime}$  kann aber auch ohne Heranziehung der Rotations-Gegengeschwindigkeiten berechnet werden. Man ermittelt zuerst auf die oben angegebene Weise  $\mathfrak{E}_i^{(1)}$ , also die Feldstärke, wie sie zunächst, d. h. ohne Berücksichtigung von  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$ , im Magnetinnern für einen dort ruhend gedachten Beobachter  $A_1$ , der gerade mit  $A'$  koinziiert, vorhanden sein würde.  $A'$  bewegt sich nun  $A_1$  gegenüber mit der momentanen Lineargeschwindigkeit  $\mathbf{v}_1 = \omega \times \mathbf{r}'$ . Man erhält daher aus (1) mit  $\mathfrak{E} \rightarrow \mathfrak{E}_i^{(1) \prime}$ ,  $\mathfrak{E}^0 \rightarrow \mathfrak{E}_i^{(1)}$  und  $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}_1$ :

$$\mathfrak{E}_i^{(1) \prime} = \mathfrak{E}_i^{(1)} + \frac{\omega \times \mathbf{r}'}{c} \times \mathfrak{B}_i^0. \quad (8)$$

### III. Die Unipolarinduktion

#### 1. Elektrische Polarisationen, Feldstärken und Ladungsdichten

Zur Diskussion der Unipolarinduktion wird in der Literatur meist der homogen magnetisierte Zylinder benutzt. Da es aber etwas Derartiges in Wirklichkeit nicht gibt, ziehen wir ihn nicht heran. Von der naheliegenden Verwendung des homogen magnetisierten Rotationsellipsoids sehen wir zwecks Vermeidung umständlicher Rechnungen hier ebenfalls ab und beschränken uns auf die im Ruhezustand ungeladene ( $\varrho^0 = \sigma^0 = 0$ ), nicht elektrisch polarisierte ( $\mathfrak{P}^0 = 0$ ), stromfreie ( $\mathbf{j}^0 = \mathbf{j}_m^0 = 0$ ), homogen magnetisierte Kugel mit  $\omega \parallel \mathfrak{M}^0$ .

Die nach Abschnitt II erforderlichen Rechnungen sind von G. Schenkel im Anhang durchgeführt worden mit folgendem Ergebnis:

Infolge der momentanen Lineargeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_1 = \omega \times \mathbf{r}'$ , die die einzelnen Volumenelemente  $d\tau'$  der rotierenden Kugel dem ruhenden Aufpunkt  $A$  gegenüber haben, tritt in  $A$  ein elektrisches Feld

$$\mathfrak{E}_a^{(1)} = \frac{4\pi a R^3}{5 r^4} \left( 2 \cos \vartheta \cdot \frac{\omega}{w} - [5 \cos^2 \vartheta - 1] \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (9)$$

auf, das bei Benutzung des 3. Weges von einer (nur für den ruhenden Beobachter  $A$  vorhandenen) elektrischen Polarisation

$$\mathfrak{P} = \frac{\omega \times \mathbf{r}'}{c} \times \mathfrak{M}^0 \quad (10)$$

der rotierenden Magnetkugel] herrührt ( $R$  = Kugelradius;  $\vartheta = \angle(\omega, \mathbf{r}')$ ;  $a = w \cdot M^0/c$ ; vgl. Abb. 2.

Die Rotations-Gegengeschwindigkeiten der einzelnen mitrotierenden Volumenelemente  $d\tau''$  dem mitrotierenden  $d\tau'$  gegenüber geben Anlaß zu einer für den mitrotierenden Beobachter  $A'$  vorhandenen Feldstärke

$$\mathfrak{E}_i^{(1) \prime} = -\frac{8\pi a r'}{15} \left( 2 \cos \vartheta \cdot \frac{\omega}{w} + \frac{\mathbf{r}'}{r'} \right), \quad (11)$$

die bei Benutzung des 3. Weges von einer (nur für den mitrotierenden Beobachter  $A'$  vorhandenen) elektrischen Polarisation

$$\mathfrak{P}' = [\mathfrak{w} \times (\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}')] \times \mathfrak{M}^0 \quad (12)$$

erzeugt wird; vgl. Abb. 3. Man erhält  $\mathfrak{P}'$  nach (12) und (7), entweder als Polarisation  $[\mathfrak{w} \mathfrak{b}] \times \mathfrak{M}^0$  infolge der Rotations-Gegengeschwindigkeiten gegenüber  $A'$  oder als Überlagerung der für ruhende Beobachter vorhandenen Polarisation  $\mathfrak{P} = [\mathfrak{w} \mathfrak{r}''] \times \mathfrak{M}^0$  mit der homogenen Polarisation  $\mathfrak{P}^* = -[\mathfrak{w} \mathfrak{r}'] \times \mathfrak{M}^0$  infolge

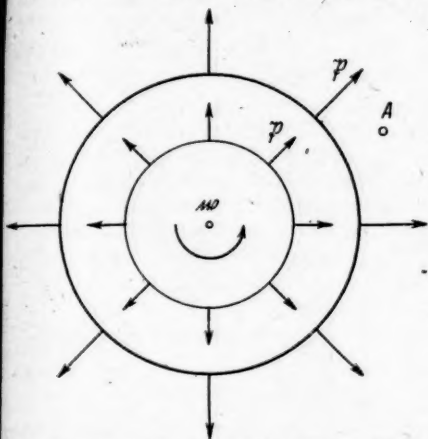


Abb. 2. Bewegungspolarisation  $\mathfrak{P}$  einer mit  $\mathfrak{w} \parallel \mathfrak{M}^0$  rotierenden Magnetkugel für einen ruhenden Aufpunkt  $A$ .  $\mathfrak{P}$  ist unabhängig von der Lage von  $A$

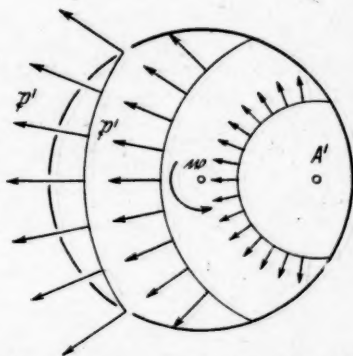


Abb. 3. Bewegungspolarisation  $\mathfrak{P}'$  einer mit  $\mathfrak{w} \parallel \mathfrak{M}^0$  rotierenden Magnetkugel für einen mitrotierenden Aufpunkt  $A'$ .  $\mathfrak{P}'$  hängt von der Lage von  $A'$  ab

der momentanen Lineargeschwindigkeit  $\mathfrak{w} \times \mathfrak{r}'$  von  $A'$ .  $\mathfrak{E}_a^{(1)}$  veranlaßt eine Verteilung wahrer Ladungen in der Magnetkugel mit den Raum- und Flächendichten

$$\varrho^* = \frac{2}{3} a \quad \text{und} \quad \sigma^* = -\frac{2}{3} a R \cos^2 \vartheta. \quad (13)$$

Diese wahren Ladungsdichten erzeugen ein für den ruhenden Beobachter  $A$  vorhandenes Feld

$$\mathfrak{E}_a^{(2)} = \frac{8 \pi a R^3}{15 r^4} \left( 2 \cos \vartheta \cdot \frac{\mathfrak{w}}{w} - [5 \cos^2 \vartheta - 1] \cdot \frac{\mathfrak{r}}{r} \right). \quad (14)$$

Das für  $A$  vorhandene Gesamtfeld ergibt sich als Summe von (9) und (14) zu

$$\mathfrak{E}_a = \frac{4 \pi a R^3}{3 r^4} \left( 2 \cos \vartheta \cdot \frac{\mathfrak{w}}{w} - [5 \cos^2 \vartheta - 1] \cdot \frac{\mathfrak{r}}{r} \right). \quad (15)$$

Aus (9), (14) und (15) sieht man, daß die von  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  erzeugte Feldstärke  $\mathfrak{E}_a^{(2)} = \frac{2}{3} \mathfrak{E}_a^{(1)} = \frac{2}{3} \mathfrak{E}_a$  ist. Sie darf also nicht vernachlässigt werden. Die R. Beckersche<sup>1)</sup> Behandlung der Unipolarinduktion beschränkt sich auf die

lineare Bewegung; sie kennt daher die von den Rotations-Gegengeschwindigkeiten herrührenden wahren Ladungsdichten  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  nicht, kann also nicht als befriedigende Erklärung der Unipolarinduktion angesehen werden.

Nach der Absoluttheorie wirkt im Innern der rotierenden Magnetkugel nicht das ganze  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$ , sondern nur der 2. Summand der rechten Seite von (8):

$$\vec{\mathfrak{E}}_{i(\text{abs})}^{(1)'} = \frac{v_{\text{abs}}}{c} \times \mathfrak{P}_i^0 = \frac{w \times r'}{c} \times \mathfrak{P}_i^0. \quad (16)$$

Die von  $\mathfrak{E}_{i(\text{abs})}^{(1)'}$  hervorgerufene Ladungsverteilung ist schon öfters berechnet worden, z. B. 1864 von E. Jochmann<sup>2)</sup> und 1892 von C. Neumann<sup>3)</sup>, mit folgendem Ergebnis:

$$\varrho_{\text{abs}} = -\frac{4}{3} a \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{abs}} = a R (1 - \frac{5}{3} \cos^2 \vartheta). \quad (17)$$

Die aus der Absoluttheorie folgenden wahren Ladungsdichten in der rotierenden Magnetkugel sind also völlig verschieden von den aus der Relativitätstheorie berechneten wahren Ladungsdichten  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  der Gl. (13). Trotzdem ist das im Außenraum vorhandene elektrische Feld nach beiden Theorien dasselbe. Denn  $\mathfrak{E}_a$  wird nach der Absoluttheorie nur von  $\varrho_{\text{abs}}$  und  $\sigma_{\text{abs}}$  erzeugt; nach der Relativitätstheorie dagegen kommt zu dem von  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  erzeugten Feld  $\mathfrak{E}_a^{(2)}$  noch das Feld  $\mathfrak{E}_a^{(1)}$ , das von der für den ruhenden Beobachter vorhandenen elektrischen Polarisation  $\mathfrak{P}$  der Gl. (10) herrührt. Zu diesem  $\mathfrak{P}$  gehören aber die Polarisationsladungsdichten

$$\varrho_{\text{Polaris.}} = -\text{div } \mathfrak{P} = -2a \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{Polaris.}} = -\text{Div } \mathfrak{P} = a R \sin^2 \vartheta. \quad (18)$$

Nach (13), (17) und (18) ist

$$\varrho^* + \varrho_{\text{Polaris.}} = \varrho_{\text{abs}} \quad \text{und} \quad \sigma^* + \sigma_{\text{Polaris.}} = \sigma_{\text{abs}}, \quad (19)$$

woraus die Gleichheit von  $\mathfrak{E}_a$  nach beiden Theorien folgt.

## 2. Elektrische Wirbel und Quellen

Bei den meisten Experimenten zur Unipolarinduktion mißt man den Strom, der in einem außen ruhenden Leitungsdraht fließt, wenn er am Äquator und dem einen Pol der rotierenden Magnetkugel schleift. Ströme setzen aber bei Abwesenheit von eingepägten elektrischen Feldstärken das Vorhandensein von elektrischen Wirbeln voraus. Das elektrische Feld des rotierenden Magneten rührt nun nach der Relativitätstheorie von den (vom Bewegungszustand des Beobachters abhängigen) elektrischen Polarisierungen  $\mathfrak{P}$  bzw.  $\mathfrak{P}'$  und den wahren Ladungsdichten  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  her. Es ist daher noch zu diskutieren, inwiefern und wo diese elektrischen Polarisierungen und Ladungsdichten elektrische Wirbel liefern.

Für einen außen und innen ruhend gedachten Beobachter sind keine elektrischen Wirbel vorhanden; denn aus (15) und

$$\mathfrak{E}_i = \frac{8}{3} \pi a r \left( \cos \vartheta \cdot \frac{w}{w} - \frac{r}{r} \right) \quad (20)$$

<sup>2)</sup> E. Jochmann, Crelles Journal für Mathem. **63**, 170/171 (1864); Philos. Mag. (4) **27**, 519/520 (1864).

<sup>3)</sup> C. Neumann, Abh. math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. **18**, 140/141 (1892).

folgt (überstrichene Werte bedeuten Randwerte):

$$\text{rot } \mathcal{E}_a = 0; \quad \text{rot } \mathcal{E}_i = 0; \quad \text{Rot } \mathcal{E} = n_{i,a} \times (\overline{\mathcal{E}}_a - \overline{\mathcal{E}}_i) = 0. \quad (21)$$

Auch für einen außen und innen mitrotierenden Beobachter gibt es keine elektrischen Wirbel; denn aus  $\mathcal{E}'_i = 0$  und

$$\mathcal{E}'_a = \frac{4\pi a R^3}{3 r'^2} \left\{ 2 \cos \vartheta \left( \frac{R^2}{r'^2} - 1 \right) \cdot \frac{w}{w} + \left[ \cos^2 \vartheta \left( 3 - \frac{5 R^2}{r'^2} \right) + \frac{R^2}{r'^2} - 1 \right] \cdot \frac{r'}{r'} \right\} \quad (22)$$

ergibt sich:

$$\text{rot } \mathcal{E}'_a = 0; \quad \text{rot } \mathcal{E}'_i = 0; \quad \text{Rot } \mathcal{E}' = \frac{\mathfrak{R}}{R} \times \overline{\mathcal{E}}'_a = 0. \quad (23)$$

Nur dann tritt ein elektrischer Flächenwirbel auf, wenn man einen außen ruhenden und einen innen mitbewegten Beobachter betrachtet. Das muß man aber, wenn man nach dem Strom fragt. Denn auf die Leitungselektronen im außen ruhenden Draht wirkt  $\mathcal{E}_a$ ; sobald sie aber in die rotierende Magnetkugel eintreten, werden sie von dieser mitgerissen; auf sie wirkt dann  $\mathcal{E}'_i$ . Für den Strom ist also ein Feld  $\mathcal{E}^*$  maßgebend, das definiert ist durch  $\mathcal{E}^*_a = \mathcal{E}_a$  und  $\mathcal{E}^*_i = \mathcal{E}'_i = 0$ . Dieses Feld  $\mathcal{E}^*$  hat weder Raumquellen noch Raumwirbel, sondern nur Flächenquellen und Flächenwirbel auf der Kugeloberfläche:

$$\text{Div } \mathcal{E}^* = \frac{\mathfrak{R}}{R} \cdot \overline{\mathcal{E}}_a = 4\pi a R \left( \sin^2 \vartheta - \frac{2}{3} \right) \quad (24)$$

$$\text{Rot } \mathcal{E}^* = \frac{\mathfrak{R}}{R} \times \overline{\mathcal{E}}_a = -\frac{4}{3} \pi a R \sin(2\vartheta) \cdot \frac{w \times \mathfrak{R}}{|w \times \mathfrak{R}|}. \quad (25)$$

Dabei liefert  $\text{Div } \mathcal{E}^*$  im Außenraum dasselbe Feld wie  $\mathfrak{P}$ , während  $\text{Rot } \mathcal{E}^*$  dort dasselbe Feld wie  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  gibt.

Die Absoluttheorie führt zu denselben Werten für  $\mathcal{E}^*$  und damit zu den Gln. (24) und (25). Denn für das Totalfeld eines im Außenraum ruhenden Beobachters gilt nach Abschnitt III, 1:  $\mathcal{E}_a^{\text{abs}} = \mathcal{E}_a^{\text{el}}$ . Und für einen im Magnetinnern mitrotierenden Beobachter wird die nach der Absoluttheorie dort wirkende Feldstärke  $\mathcal{E}_{i(\text{abs})}^{(1)'} von (16) durch die von \varrho_{\text{abs}}$  und  $\sigma_{\text{abs}}$  (17) im Magnetinnern erzeugte elektrostatische Feldstärke  $\mathcal{E}_{i(\text{abs})}^{(2)'} = -\mathcal{E}_{i(\text{abs})}^{(1)'}$  ebenfalls aufgehoben, so daß auch nach der Absoluttheorie die Totalfeldstärke für einen im Magnetinnern mitrotierenden Beobachter Null ist.

Von Interesse sind noch die Quellen von  $\mathcal{E}'$ . Aus (22) und  $\mathcal{E}'_i = 0$  erhält man:

$$\text{div } \mathcal{E}'_a = 8\pi a \frac{R^3}{r'^3} \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right); \quad \text{div } \mathcal{E}'_i = 0; \quad \text{Div } \mathcal{E}' = -\frac{8}{3} \pi a R \cos^2 \vartheta. \quad (26)$$

Diese Werte befremden zunächst etwas: a) Die rechten Seiten sind nach (13) und (33) nicht gleich  $4\pi(\varrho^* - \text{div } \mathfrak{P}')$  bzw.  $4\pi(\sigma^* - \text{Div } \mathfrak{P}')$ , obwohl  $\mathcal{E}'$  von  $\varrho^*$ ,  $\sigma^*$ ,  $\text{div } \mathfrak{P}'$  und  $\text{Div } \mathfrak{P}'$  als Quellen erzeugt worden ist! b) Insbesondere hat  $\mathcal{E}'$  im Außenraum, wo weder wahre Ladungen noch Polarisierungen vorhanden sind, endliche Quellen! c) Durch Integration von  $\frac{1}{4\pi} \cdot \text{div } (\mathcal{E}' + 4\pi \mathfrak{P}')$  über den

<sup>4)</sup> Ist der Außenraum leitend, so tritt dort eine Verteilung wahrer Ladungen <sup>5)</sup> mit der Raumdichte  $\varrho'_a = -2a \frac{R^3}{r'^3} \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right)$  auf; es ist dann aber dort  $\text{div } \mathcal{E}'_a = 0!$

<sup>5)</sup> T. Schlomka, Z. Geophysik 14, 291 (1938), dortige Gl. (15) mit  $\varphi = 0$ .



unendlichen Raum, und von  $\frac{1}{4\pi} \cdot \text{Div} (\mathcal{E}' + 4\pi \mathfrak{P}')$  über die Kugeloberfläche kommt man zu dem Schluß, daß zwar der Außenraum keine Überschußladung, die Kugel aber die Überschußladung  $-\frac{8}{9}\pi a R^3$  trägt, obwohl sie doch im ganzen elektrisch neutral ist!

Der Grund für diese merkwürdigen Ergebnisse ist folgender: Die a) bis c) zugrunde liegenden Gln.  $\text{div } \mathcal{E} = 4\pi (\rho - \text{div } \mathfrak{P})$ ,  $\text{Div } \mathcal{E} = 4\pi (\sigma - \text{Div } \mathfrak{P})$  und  $4\pi Q = \int \text{div} (\mathcal{E} + 4\pi \mathfrak{P}) \cdot d\tau + \int \text{Div} (\mathcal{E} + 4\pi \mathfrak{P}) \cdot df$  gelten nur für berechnete, d. h. ruhende oder geradlinig gleichförmig bewegte Bezugssysteme.  $\mathcal{E}'$  ist aber das Feld für mitrotierende Beobachter, also für ein rotierendes Bezugssystem; man braucht sich daher nicht zu wundern, wenn die Benutzung der 3 vorstehenden Gln. in diesem nichtberechtigten System zu merkwürdigen Schlüssen führt. Oder anders ausgedrückt: Benutzt man diese 3 Gln. in irgendeinem Bezugssystem und erhält dann die obigen merkwürdigen Ergebnisse, so kann man daraus schließen, daß man sich in einem rotierenden System befindet. — Das  $\mathcal{E}$ -Feld ist das Feld eines ruhenden Beobachters, für ihn gelten also die 3 obigen Gleichungen; die zunächst überraschenden Ergebnisse a) bis c) des  $\mathcal{E}'$ -Feldes treten daher beim  $\mathcal{E}$ -Feld nicht auf.

### 3. Falsche Polarisations- und Ladungsangaben

In einigen amerikanischen Arbeiten von Swann<sup>6)</sup>, Tate<sup>7)</sup>, Barnett<sup>8)</sup> und Lawrence<sup>9)</sup> werden dem rotierenden Magneten zugeschrieben:

- a) die Polarisation  $\mathfrak{P}$  von (10) [bei Tate „fictitious polarization“ genannt] mit den zugehörigen Polarisations-Ladungsdichten  $\varrho_{\text{Polaris.}}$  und  $\sigma_{\text{Polaris.}}$  [bei Swann und Lawrence „fictitious charges“ genannt],
- b) wahre Ladungsdichten  $\varrho_{\text{wahr}} = -\varrho_{\text{Polaris.}}$  und  $\sigma_{\text{wahr}} = -\sigma_{\text{Polaris.}}$ , die die Polarisations-Ladungsdichten völlig kompensieren, und
- c) eine von der Feldstärke  $\mathcal{E}_{i(\text{abs})}^{(1)}$  der Gl. (16) [bei Swann und Tate „motional intensity“ genannt] herrührende Ladungsdichte, die  $\varrho_{\text{abs}}$  und  $\sigma_{\text{abs}}$  von (17) entspricht.

Dazu ist Folgendes zu sagen: Benutzt man die Absoluttheorie, so tritt nur die unter c) angegebene Feldstärke auf, aber nicht außerdem noch die unter a) angegebene Polarisation und die sie aufhebende wahre Ladungsverteilung von b). Verwendet man dagegen die Relativitätstheorie, so tritt zwar die Polarisation  $\mathfrak{P}$  von a) auf; sie wird aber nicht durch eine Verteilung wahrer Ladungen aufgehoben; denn für die mitrotierenden Leitungselektronen ist ja gar nicht  $\mathfrak{P}$  (vgl. Abb. 2) vorhanden, sondern das andersartige  $\mathfrak{P}'$  (vgl. Abb. 3) von (12);  $\mathfrak{P}'$  liefert die wahren Dichten  $\varrho^*$  und  $\sigma^*$  von (13), die verschiedenen sind von  $-\varrho_{\text{Polaris.}}$  und  $-\sigma_{\text{Polaris.}}$  [siehe (18)]; die unter c) angegebene Feldstärke tritt nach der Relativitätstheorie überhaupt nicht auf, wenn man mit den Bewegungspolarisationen  $\mathfrak{P}$  bzw.  $\mathfrak{P}'$  arbeitet.

<sup>6)</sup> W. F. G. Swann, *Physic. Rev.* **15**, 365 (1920) und **19**, 38 (1922).

<sup>7)</sup> J. T. Tate, *Unipolar Induction*. Bull. National Research Council, Vol. 4, Part 6, Number 24, S. 75 (1922).

<sup>8)</sup> S. J. Barnett, *Philos. Mag.* **44**, 1112 (1922).

<sup>9)</sup> E. Lawrence, *Philos. Mag.* **47**, 842 (1924).

Die Swannschen Polarisations- und Ladungsdichten-Angaben sind also nicht einwandfrei. Da sich aber bei Swann die unter a) und b) genannten Dichten völlig aufheben, bleiben bei ihm nur die unter c) gegebenen Dichten  $\varrho_{\text{abs}}$  und  $\sigma_{\text{abs}}$  übrig, und diese liefern nach Abschnitt III, 1 dasselbe  $\mathcal{G}_{\text{a}}$ , wie die richtige Anwendung der Relativitätstheorie.

#### 4. Bemerkung zu den wahren Ladungsdichten

Nach Abschnitt III, 1 stimmt das elektrische Gesamtfeld  $\mathfrak{E}_a^{rel}$ , das nach der Relativitätstheorie für einen im Außenraum ruhenden Beobachter vorhanden ist, mit dem nach der Absoluttheorie berechneten äußeren Totfeld für einen ruhenden Beobachter  $\mathfrak{E}_a^{abs}$  überein. Nach Abschnitt III, 2 ist auch für einen im Magnetinnern mitrotierenden Beobachter nach beiden Theorien das Gesamtfeld dasselbe, nämlich null. Schließlich läßt sich noch leicht zeigen, daß auch das elektrische Totfeld für einen im Außenraum mitrotierenden bzw. für einen im Magnetinnern ruhend gedachten Beobachter nach beiden Theorien dasselbe ist. Aus der Gleichheit der elektrischen Felder folgt die Gleichheit der Ströme.

Trotzdem gibt es einen wesentlichen Unterschied: Die nach der Relativitätstheorie und nach der Absoluttheorie auftretenden wahren Ladungsdichten (13) bzw. (17) sind, wie bereits in III, 1 erwähnt, voneinander völlig verschieden. Der Unterschied ist, da  $a = v \cdot M/c$  ist, ein Effekt 1. Ordnung in bezug auf  $v/c$ . Nun sind die Unterschiede, die in der Elektrodynamik bewegter Körper sonst bei Anwendung der Relativitäts- und der Absoluttheorie auftreten, immer Effekte 2. Ordnung in  $v/c$ . Es wären daher die hier vorliegenden Verhältnisse noch näher zu diskutieren. Wir kommen auf diese Frage in einer andern Arbeit zurück.

### Anhang: Das elektrische Feld einer rotierenden Magnetkugel nach der Relativitätstheorie

Von Gerhard Schenkel

### 1. Berechnung von $\mathbb{E}^{(1)}$

Mit der Abkürzung  $w \cdot M^0/c = a$  ergibt sich aus (4)

$$\operatorname{div} \mathfrak{P}_i = 2a$$

und

$$\text{Div } \mathfrak{P} = \frac{\Re}{R} \cdot (\overline{\mathfrak{P}}_a - \overline{\mathfrak{P}}_i) = -a \cdot R \cdot \sin^2 \vartheta',$$

somit nach (5) und (3)  $\mathfrak{E}^{(1)} = -\text{grad } \varphi^{(1)}$   
mit

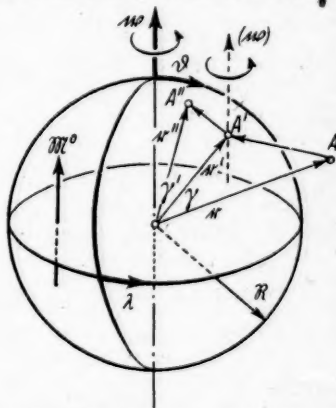


Abb. 4. Koordinaten und Bezugspunkte

$$\varphi^{(1)} = -a \cdot \left( 2 \cdot \int \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \cdot d\mathbf{r}' - R \cdot \int \frac{\sin^2 \theta'}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \cdot d\mathbf{r}' \right). \quad (28)$$

Darin ist zunächst

$$\int \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \cdot d\mathbf{r}' = \begin{cases} 2\pi \cdot R^2 - \frac{2\pi}{3} \cdot r^2 & \text{für } r \leq R \\ \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{R^3}{r} & \text{für } r \geq R. \end{cases} \quad (29)$$

Schreibt man ferner den Zähler des zweiten Integranden als Kugelfunktionensumme  $\sin^2 \vartheta' = \frac{2}{3} - (\cos^2 \vartheta' - \frac{1}{3}) = K_0(\vartheta') + K_2(\vartheta')$ , so wird nach bekannten Darstellungen<sup>10)</sup>

$$\int \frac{\sin^2 \vartheta'}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|} \cdot d\mathfrak{f}' = \begin{cases} \frac{8\pi}{3} \cdot R - \frac{4\pi}{5} \cdot \frac{r^2}{R} \cdot \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}\right) & \text{für } r \leq R \\ \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{R^2}{r} - \frac{4\pi}{5} \cdot \frac{R^4}{r^3} \cdot \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}\right) & \text{für } r \geq R. \end{cases} \quad (30)$$

Mit (29) und (30) erhält man aus (28) die Potentiale

$$\varphi_i^{(1)} = -\frac{4\pi}{3} \cdot a \cdot R^2 - \frac{4\pi}{5} \cdot a \cdot r^2 \cdot (\cos^2 \vartheta - 2) \quad (31)$$

und

$$\varphi_a^{(1)} = -\frac{4\pi}{5} \cdot a \cdot \frac{R^5}{r^3} \cdot \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}\right), \quad (32)$$

woraus durch Gradientenbildung  $\mathfrak{E}_i^{(1)}$  und (9) folgen.

## 2. Berechnung von $\mathfrak{E}^{(2)}$

Aus der in (12) angegebenen Polarisation  $\mathfrak{P}'$  errechnet sich

$$\operatorname{div} \mathfrak{P}' = 2a \text{ und } \operatorname{Div} \mathfrak{P}' = -a \cdot R \sin^2 \vartheta'' + a \cdot r' \cdot \sin \vartheta' \cdot \sin \vartheta'' \cdot \cos(\lambda' - \lambda''). \quad (33)$$

Es hängt also  $\operatorname{Div} \mathfrak{P}'$  ebenso wie  $\mathfrak{P}'$  von der Lage sowohl des Punktes  $A''$  als auch  $A'$  ab. (Vgl. hierzu Abb. 3.)

Aus (33) erhält man das Potential

$$\begin{aligned} \varphi_i^{(1)'} &= -\int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{P}'_i}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|} \cdot d\tau'' - \int \frac{\operatorname{Div} \mathfrak{P}'}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}'|} \cdot d\mathfrak{f}'' \\ &= -a \cdot \left( 2 \cdot \int \frac{1}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|} \cdot d\tau'' - R \cdot \int \frac{\sin^2 \vartheta''}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}'|} \cdot d\mathfrak{f}'' \right. \\ &\quad \left. + r' \cdot \sin \vartheta' \cdot \int \frac{\sin \vartheta'' \cdot \cos(\lambda' - \lambda'')}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}'|} \cdot d\mathfrak{f}'' \right), \end{aligned} \quad (34)$$

wobei  $r' \leq R$  und  $r'' \leq R$  ist.

Die ersten beiden in der Klammer auftretenden Integrale gehen aus den entsprechenden Integralen in (28) hervor, wenn man  $\mathfrak{r}$  durch  $\mathfrak{r}'$ ,  $\mathfrak{r}'$  durch  $\mathfrak{r}''$  usw. ersetzt. Für die Auswertung des dritten Integrales ist zu beachten, daß der Zähler des Integranden eine allgemeine Kugelfunktion 1. Ordnung ist [vgl. Wangerin<sup>10)</sup>, S. 85 u. 75]. Man findet dann

$$\varphi_i^{(1)'} = -\frac{4\pi}{3} \cdot a \cdot R^2 + \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot r'^2 \cdot \left(\cos^2 \vartheta' + \frac{1}{2}\right). \quad (35)$$

Aus (35) ergibt sich unter Berücksichtigung von  $\mathfrak{E}_i^{(2)'} = -\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  die Raumladungsdichte

$$\varrho^* = \frac{1}{4\pi} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{E}_i^{(2)'} = -\frac{1}{4\pi} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{E}_i^{(1)'} = +\frac{1}{4\pi} \cdot \Delta \varphi_i^{(1)'} = \frac{2a}{3}. \quad (36)$$

<sup>10)</sup> A. Wangerin, Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen, Band 2, Berlin u. Leipzig 1921, S. 97ff.

Die entsprechenden elektrostatischen Potentiale sind

$$\varphi_i^{\sigma*} = \frac{4\pi}{3} \cdot a \cdot R^2 - \frac{4\pi}{9} \cdot a \cdot r'^2 \quad (37)$$

und

$$\varphi_a^{\sigma*} = \frac{8\pi}{9} \cdot a \cdot \frac{R^3}{r}. \quad (38)$$

Die Oberflächenladungsdichte  $\sigma^*$  läßt sich wie folgt ermitteln: Da einerseits  $-\text{grad } \varphi_i^{(2)'} = +\text{grad } \varphi_i^{(1)'}$ , also

$$\varphi_i^{(2)'} = C - \varphi_i^{(1)'} \quad (39)$$

und andererseits

$$\varphi_i^{(2)'} = \varphi_i^{\sigma*} + \varphi_i^{\varphi*} \quad (40)$$

ist, wird

$$\varphi_i^{\sigma*} = C - \varphi_i^{(1)'} - \varphi_i^{\varphi*}. \quad (41)$$

Mit (35) und (37) geht (41) über in

$$\varphi_i^{\sigma*} = C - \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot r'^2 \cdot \left( \cos^2 \vartheta' - \frac{1}{3} \right). \quad (42)$$

Für  $r' = R$  hat dieses Potential den Randwert

$$\overline{\varphi_i^{\sigma*}} = C - \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot R^2 \cdot \left( \cos^2 \vartheta' - \frac{1}{3} \right), \quad (43)$$

welcher die Summe einer allgemeinen Kugelfunktion 0-ter und 2-ter Ordnung ist. Dann wird [Wangerin<sup>10</sup>], S. 102]

$$\sigma^* = \frac{C}{4\pi \cdot R} - \frac{2a}{3} \cdot R \cdot \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right). \quad (44)$$

Die Konstante  $C$  läßt sich aus der Forderung, daß die Magnetkugel frei von Überschußladung sein soll, bestimmen zu

$$C = -\frac{8\pi}{9} \cdot a \cdot R^2, \quad (45)$$

woraus man durch Einsetzen in (44) und (42) das in (13) angegebene  $\sigma^*$  und das Potential

$$\varphi_i^{\sigma*} = -\frac{8\pi}{9} \cdot a \cdot R^2 - \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot r'^2 \cdot \left( \cos^2 \vartheta' - \frac{1}{3} \right) \quad (46)$$

ermittelt.

Ferner ergibt sich, da auch  $\sigma^*$  die Summe einer Kugelfunktion 0-ter und 2-ter Ordnung ist,

$$\varphi_a^{\sigma*} = -\frac{8\pi}{9} \cdot a \cdot \frac{R^3}{r} - \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot \frac{R^5}{r^3} \cdot \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right). \quad (47)$$

Die zunächst auf den bewegten Punkt  $A'$  bezogenen Ausdrücke (37) und (46) gelten bei Ersetzung von  $r'$ ,  $\vartheta'$  durch  $r$ ,  $\vartheta$  auch für jeden innerhalb der Kugel ruhend gedachten Punkt  $A$ . Durch Summation derselben findet man dann

$$\varphi_i^{(2)} = \frac{4\pi}{9} \cdot a \cdot R^2 - \frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot r^2 \cdot \left( \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} \right), \quad (48)$$

entsprechend durch Summation von (38) und (47)

$$\varphi_a^{(2)} = -\frac{8\pi}{15} \cdot a \cdot \frac{R^5}{r^3} \cdot \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right), \quad (49)$$

woraus durch Gradientbildung und wegen  $\mathfrak{E}_i^{(2)} = \mathfrak{E}_i^{(2)'} = -\mathfrak{E}_i^{(1)'} (11) \text{ und } (14)$  folgen.

### 3. Das Gesamtfeld $\mathfrak{E}$

Das Gesamtpotential erhält man als Summe von (31) und (48) bzw. (32) und (49):

$$\varphi_i = -\frac{8\pi}{9} \cdot a \cdot R^2 + \frac{4\pi}{3} \cdot a \cdot r^2 \cdot \sin^2 \vartheta \quad (50)$$

$$\varphi_a = -\frac{4\pi}{3} \cdot a \cdot \frac{R^3}{r^3} \cdot \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right). \quad (51)$$

Diesen Potentialwerten entsprechen die Feldstärken (20) und (15).

### 4. Das Feld $\mathfrak{E}'$

Im Kugellinnern heben sich die Feldstärken  $\mathfrak{E}_i^{(1)'}$  und  $\mathfrak{E}_i^{(2)'}$  auf, also

$$\mathfrak{E}_i' = \mathfrak{E}_i^{(1)'} + \mathfrak{E}_i^{(2)'} = 0. \quad (52)$$

Für einen im Außenraum der Kugel mitrotierenden Beobachter läßt sich das von der Polarisierung  $\mathfrak{P}'$  herrührende Potential angeben, wenn man die in (34) auftretenden 3 Integrale für  $r' \geq R$  auswertet. Man findet

$$\varphi_a^{(1)'} = -4\pi \cdot a \cdot \frac{R^3}{r'^2} \cdot \left( \frac{R^2}{5r'} \cdot \left[ \cos^2 \vartheta' - \frac{1}{3} \right] + \frac{r'}{3} \cdot \sin^2 \vartheta' \right), \quad (53)$$

woraus durch Gradientbildung

$$\mathfrak{E}_a^{(1)'} = 4\pi \cdot a \cdot \frac{R^3}{r'^2} \cdot \left\{ 2\cos \vartheta' \cdot \left( \frac{R^2}{5r'^2} - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{w}{w} + \left[ \cos^2 \vartheta' \cdot \left( 1 - \frac{R^2}{r'^2} \right) + \frac{R^2}{5r'^2} - \frac{1}{3} \right] \cdot \frac{r'}{r'} \right\} \quad (54)$$

folgt, sowie durch Summation von (54) und (14) mit  $\mathfrak{E}_a^{(2)} = \mathfrak{E}_a^{(2)'}$  die Gesamtfeldstärke (22).

Hannover, Wilhelm-Busch-Straße 7.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1949.)



# **Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid mit Zusätzen zweiwertiger Kationen. I**

## **Leitfähigkeitsmessungen und Zustandsdiagramme**

Von J. Teltow

(Mit 4 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Die elektrische Leitfähigkeit von festem Silberbromid mit Zusätzen von  $\text{CdBr}_2$ , sowie  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  und  $\text{ZnBr}_2$  wird in dem durch eine besondere Untersuchung ermittelten homogenen Mischkristallgebiet bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dabei treten individuelle Einflüsse der Zusatzenen gegenüber dem Effekt ihrer doppelten Ladung weit zurück.

### **1. Einleitung**

Zur Untersuchung der thermischen Fehlordnung einfacher Ionengitter sind Messungen der elektrischen Leitfähigkeit besonders geeignet. Als günstigste Versuchssubstanzen empfehlen sich die Silberhalogenide. Denn einmal liegt in diesen Salzen mit großer Wahrscheinlichkeit ein einfacher Grenztypus vor (Frenkel-sche Fehlordnung: Kationen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen), andererseits erreicht hier der Fehlordnungsgrad, zumal in der Nähe des Schmelzpunkts, erhebliche Beträge (ca. 1% für  $\text{AgBr}$ ).

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde bereits die allgemeine Fragestellung skizziert. Die dort im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von W. Schottky und C. Wagner durchgeführte Rechnung zeigte, wie aus den Isothermen der Leitfähigkeit bei Variation der Konzentration eingebauter zweiwertiger Kationen sich die Konzentrationen und Beweglichkeiten der beiden Fehlstellenarten ermitteln lassen. Über die ursprüngliche Grundannahme, daß die Störstellen sich nicht gegenseitig beeinflussen, hinausgehend, läßt sich dabei auch eine eventuelle Assoziation der Fehlstellen mit den Fremdkationen berücksichtigen.

Die Auswertung der bisher vorliegenden Messungen<sup>1)</sup> an  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCl}$  hatte noch kein völlig befriedigendes Resultat ergeben. Vor allem war die Frage offen geblieben, inwieweit in dem benutzten Konzentrationsbereich (bis 2,5 Mol%  $\text{PbBr}_2$ -Zusatz) das der Rechnung zugrunde gelegte Massenwirkungsgesetz (MWG) gültig bleibt. Um den zu erwartenden Abweichungen von den Grenzzetzen der idealen Mischung (große Verdünnung, keine gegenseitige Beeinflussung der Fehlstellen) zu entgehen, waren weitere Messungen im Gebiet kleinster Konzentrationen

<sup>1)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik 1, 261 (1947). Dort weitere Literatur.

erforderlich. Es erschien lohnend, durch möglichst vielseitige Variation der Zusätze die Wirkung der einzelnen individuellen Eigenschaften der Fremdionen auf die Fehlordnung zu studieren, sowie den Temperaturbereich zu erweitern. Auch die Frage der Mischbarkeitsgrenzen war noch zu prüfen.

Hierüber berichten zunächst die beiden vorliegenden Arbeiten im Anschluß an neue Leitfähigkeitsmessungen an AgBr mit Zusätzen der Bromide von Cd, Pb, Ca und Zn. Zum Zwecke einer möglichst einfachen und übersichtlichen Kennzeichnung der vorkommenden Störstellenarten wird entsprechend einem brieflichen Vorschlag von W. Schottky in beiden Arbeiten, abweichend von <sup>1)</sup>, die folgende Bezeichnung benutzt: Zu dem üblichen chemischen Elementsymbol des Störstellenatoms tritt als unterer Index die Angabe der Platzbesetzung (*G* normaler Gitterplatz,  $\circ$  Zwischengitterplatz,  $\square$  durch Entfernung des betreffenden Bausteins entstehende Leerstelle), als oberer Index das Symbol „+“ oder „-“, je nachdem die betreffende Störstelle gegenüber dem ungestörten Gitter eine positive oder negative Überschußladung repräsentiert. Es bedeutet also z. B.

$\text{Ag}_{\circ}^+$	Ag-Ion auf Zwischengitterplatz (in <sup>1)</sup> $\text{Ag}_{\circ}^+$ ),
$\text{Ag}_{\square}^+$	Ag-Ionen-Leerstelle (in <sup>1)</sup> $\text{Ag}_{\square}^+$ ),
$\text{Ag}_G^+$	Ag-Ion auf Kationen-Gitterplatz,
$\text{Cd}_G^+$	Cd-Ion auf Kationen-Gitterplatz.

Bei den daneben gelegentlich benutzten normalen Ionensymbolen ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  usw.) ist an freie Ionen ohne eine bestimmte Vorstellung über die Platzbesetzung gedacht.

## 2. Experimentelles

### 21) Präparate

Entscheidend für die erforderliche hohe Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen war neben der Reinheit des Silberbromids<sup>2)</sup> und der Zusätze<sup>3)</sup> eine definierte und aus den geometrischen Dimensionen berechenbare Widerstandskapazität der Präparate. Bei Erstarrenlassen der geschmolzenen Mischung in vertikalen Röhren lassen sich eingeschlossene Gasblasen, Lunker und Konzentrationsschwankungen schwer vermeiden. Deshalb wurden durch rasches Erstarrenlassen von jeweils ca. 3 g geschmolzener Mischung in horizontalen Supremaxglasröhren von 6 mm lichter Weite Halbzylinder von etwa 50 mm Länge hergestellt und an den Enden durch Anschmelzen mit Silberblechelektroden (0,1 mm dick) versehen, deren halbkreisförmige Endflächen senkrecht zur Rohrachse standen. Die Struktur der so hergestellten Erstarrungskörper ist polykristallin mit einer Kristallitgröße von größenordnungsmäßig 1 mm.

Die Widerstandskapazität *C* ergibt sich dann aus

$$C = R\kappa = \frac{l}{q} = \frac{l^2}{m} \varrho$$

<i>R</i>	Widerstand
$\kappa$	Leitvermögen
<i>l</i>	Elektrodenabstand
<i>q</i>	Querschnitt des Halbzylinders
<i>m</i>	Masse
$\varrho$	Dichte

Geringe Inkonzanzen des Querschnitts sind bei dem letzten Ausdruck für *C* in erster Näherung ohne Einfluß. Bei Relativmessungen gegen das reine Salz (s. Abschn. 22) heben sich die Dichten aus den Quotienten  $C/C^0$ <sup>4)</sup> heraus, sofern sie für beide Präparate

<sup>2)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik (5) **40**, 181 (1941); Z. anorg. Chem. **257**, 109 (1948). Alle Schmelzprozesse wurden zur Vermeidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Bildung und störender Benetzung unter Stickstoff mit etwas Acetondampf ausgeführt.

<sup>3)</sup>  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{ZnBr}_2$  wurden durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt,  $\text{CaBr}_2$  wurde mehrfach umkristallisiert.

<sup>4)</sup> Der Index „0“ bezieht sich hier und im folgenden stets auf das reine (zusatzfreie) Salz.

hinreichend genau übereinstimmen. Erst für höhere Zusatzkonzentrationen über 1 Mol% ist der Dichteunterschied zu berücksichtigen; der entsprechende Korrekturfaktor wurde aus den Atomgewichten und der röntgenographischen Gitterdehnung durch den Zusatz errechnet. Die Änderung der geometrischen Dimensionen durch die Wärmeausdehnung konnte vernachlässigt werden. Auf diese Weise gelang es, die Widerstandskapazitäten bis auf etwa 1% zu reproduzieren. Größere Schwankungen konnten durch Häufung der Messungen ausgeglichen werden, schließlich wurde auf einen glatten Verlauf der 410°- bzw. 400°-Isotherme korrigiert.

## 22) Meßprinzip

Da es in der Theorie zunächst nur auf das Verhältnis  $z = \frac{\kappa}{\kappa^0}$  der Leitfähigkeiten ankommt, lag es nahe, auch experimentell den Widerstand des Meßpräparates relativ zu dem eines Vergleichspräparates aus zusatzfreiem Salz, das sich auf der gleichen Temperatur befindet, zu messen, z. B. in einer Brückenordnung nach Wheatstone. Dies bringt den wesentlichen Vorteil ein, daß Temperaturschwankungen hier weniger ins Gewicht fallen als bei Messung mit konstanten Vergleichswiderständen, wo sie bedeutende Schwierigkeiten verursachen<sup>5)</sup>. Denn da bei 300° C der Widerstand von AgBr bei 1° Temperaturerhöhung um ca. 4% abnimmt, erfordert eine Meßgenauigkeit von 1% in  $\kappa$  die Einhaltung der Temperatur auf 0,2°. Der Quotient  $z$  ist dagegen in viel geringerem Maße temperaturabhängig, sofern nur beide Präparate genau gleiche Temperatur haben. Zu diesem Zweck befanden sich beide Glasröhren in völlig symmetrischer Weise in zwei eng benachbarten Bohrungen eines Al-Wärmeausgleichsblocks in einem elektrischen Ofen. Zur Temperaturmessung diente ein Chromnickel-Konstantan-Element in Kompensationschaltung. 5 min währende Temperaturkonstanz vor der Messung genügte zur Einstellung des endgültigen Leitfähigkeitswertes.

Nach jeder Durchmessung eines Meßpräparats bei verschiedenen Temperaturen in abnehmender Reihenfolge wurden die Elektroden abgeschmolzen, die berechnete Menge des Zusatzes (oder bei sehr geringen Konzentrationen einer Mischung 1:100 mit dem reinen Salz) in das Rohr eingeführt und so durch Aufschmelzen, Schütteln mittels Vibrationseinrichtung, rasches Erstarrenlassen und ca. 1 h homogenisierende Temperatur bei 400° die Konzentration des Zusatzes erhöht; anschließend erfolgte die nächste Meßreihe bei den gleichen Temperaturen.

## 23) Elektrische Anordnung

Ein gerader Meßdraht mit Gleitkontakt vervollständigte die Brückenschaltung. Als Nullinstrument diente ein schnellschwingendes Ruhstrat-Galvanometer (949  $\Omega$  einschl. Shunt, 1,5 sec Schwingungsdauer,  $5 \cdot 10^{-9}$  Amp/mm/m), als Spannungsquelle die Sekundärspule eines kleinen Transformators, in der durch Ein- und Ausschalten eines konstanten Primärstromes mittels Hg-Schalter kurzdauernde ( $\frac{1}{50}$  sec) alternierende Spannungsstöße erzeugt wurden (ca. 0,005 Voltsec an den Enden des Meßdrahts). Die Verwendung einzelner Stromstöße in der Brücke ermöglicht die gleiche Schärfe der Minimumeinstellung und die Verwendung von Nullindikatoren höchster Spannungsempfindlichkeit, wie bei den Gleichstrommethoden, jedoch ohne deren Nachteile: Erwärmung des Kristalls und Bildung von Metallfäden infolge zu langdauernder Strombelastung, Fehler durch Polarisationspannungen. Zur Festlegung des Minimums auf 0,2% genügten jeweils wenige alternierende Stöße von höchstens  $5 \cdot 10^{-6}$  Amperesec durch die beiden Präparate, infolgedessen traten Störungen durch Metallfäden niemals ein. Dank der Symmetrie der Anordnung und der Verwendung von Elektroden aus dem Metall des Kations waren die Polarisierungseffekte an sich schon gering und daher praktisch ohne Einfluß auf die Minimumeinstellung des Gleitkontaktes, die stets aus dem Ruhigbleiben des Galvanometerspiegels im ersten Moment des Stromstoßes ermittelt wurde.

## 24) Bestimmung von Mischbarkeitsgrenzen

Übersteigt die Zusatzkonzentration die Löslichkeitsgrenze, so kann sich der Zusatz ausscheiden, und zwar je nach der Gestalt des Zustandsdiagramms in reiner oder noch einen Anteil der Wirkkomponente enthaltender Phase. Daher war es wichtig, die

<sup>5)</sup> Vgl. W. Jost u. G. Nehlep, Z. phys. Chem. (B) **34**, 348 (1936).

Löslichkeitsgrenze in jedem Falle festzustellen, da sich vorliegende Literaturangaben als unzureichend erwiesen.

Vorversuche ergaben, daß die Entmischung auch noch bei 150° C spontan erfolgt und sich daher kaum, wie bei  $\text{Ag}_2\text{S}^{(2)}$  und  $\text{Ag}_2\text{J}^{(3)}$  Zusätzen durch Abschrecken aufhalten läßt. Das ist physikalisch zu erwarten: der hohen Beweglichkeit der Kationen im  $\text{AgBr}$ -Gitter entspricht eine große Diffusionskonstante eingebauter Fremdkationen, die

ein rasches Zusammentreten zu Kristalliten ermöglicht, sobald der Zusatz übersättigt ist. Demgegenüber sind normale ( $\text{Br}^-$ ) und fremde ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ) Anionen um Größenordnungen unbeweglicher. Quantitative Diffusionsmessungen werden später mitgeteilt.

Die Entmischung konnte optisch an der eintretenden Opaleszenz bzw. Trübung der klaren Kristallstücke leicht erkannt werden. Auch auf den  $\kappa(T)$ -Kurven selbst trat sie durch einen Knick sehr deutlich hervor; entsprechend der von Temperatur und Konzentration abhängigen Geschwindigkeit des Phasenerfalls bei Temperaturabnahme stellte sich dann der endgültige Leitfähigkeitswert erst in mehreren Minuten oder Stunden ein. Im homogenen Mischkristallgebiet dagegen kann auf Grund der Beobachtungen eine etwaige Relaxation der Leitfähigkeit gegen die Temperatur höchstens 1–2 min dauern.

Zur Kontrolle wurden mit einer einfachen Rückstrahl-Heizkamera (Abb. 1)  $\text{CoK}\alpha$ -Interferenzen aufgenommen. Als Eichsubstanz diente beigemengtes  $\text{Ag}$ -Pulver<sup>7)</sup>. Die so aus der maximalen Gitteraufweitung bei festgehaltener Temperatur gefundene Mischbarkeitsgrenze stimmte mit der optisch ermittelten überein. Zugleich lieferte diese Untersuchung die notwendigen Daten für die Dichtekorrektur nach Abschnitt 21.

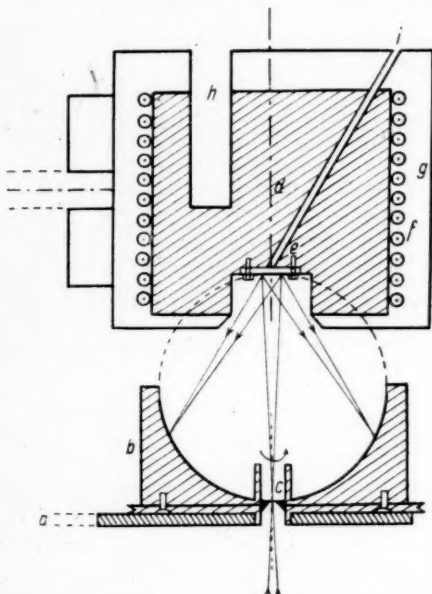


Abb. 1. Querschnitt durch symmetrische fokussierende Rückstrahl-Heizkamera, schematisch. *a* Grundplatte, *b* Filmträger auf Schnurscheibe mit Blendrohr, um vertikale Achse drehbar, *c* Spaltblende, *d* zylindrischer Al-Block, *e* einsetzbarer Präparatsträger, *f* Heizwicklung, *g* Wärmeschutzmantel mit Halter, *h* Bohrung für Kontaktthermometer, *i* Bohrung für Thermoelement

### 3. Meßergebnisse

#### 31) Existenzbereiche der Mischkristallphasen

Die ermittelten Mischbarkeitsgebiete sind in Abb. 2 dargestellt<sup>8)</sup>. Die weitgehende Mischbarkeit von  $\text{AgBr}$  mit  $\text{CdBr}_2$  ist besonders hervorzuheben, sie gestattet bei 400° einen Einbau von über 30 Mol%  $\text{CdBr}_2$ ; ebenso groß ist nach

<sup>6)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Z. anorg. Chem. (1949) im Erscheinen.

<sup>7)</sup> W. Hume-Rothery u. P. W. Reynolds, Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 25 (1938).

<sup>8)</sup> Außer der schon von C. Tubandt u. S. Eggert, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 196 (1920) angegebenen Verbindung  $\text{AgBr} \cdot 2\text{PbBr}_2$  wurde die Verbindung  $\text{AgBr} \cdot \text{PbBr}_2$  neu aufgefunden.

der Vorstellung von Koch und Wagner<sup>9)</sup> die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Lücken ( $\text{Ag}_{\square}$ ) anzunehmen, da ja für jedes eingebaute  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Cd}_G$ ) eine Lücke entstehen muß (Elektroneutralität!). Atomistisch ist der leichte Einbau auf Grund der nahen Übereinstimmung der Ionenradien ( $\text{Ag}^+$  1,13 Å,  $\text{Cd}^{2+}$  1,03 Å) und der Gleichheit der Elektronenstrukturen ohne weiteres verständlich. Aus diesem Grunde wird auch die anschließende Diskussion der Leitfähigkeitswerte (II) in erster Linie für  $\text{Cd}^{2+}$  als den „Normalfall“ eines eingebauten divalenten Kations durchgeführt.

Die abnehmende Aufnahmefähigkeit des  $\text{AgBr}$  für  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å),  $\text{Pb}^{2+}$  (1,32 Å) und  $\text{Zn}^{2+}$  (0,83 Å) läuft daher annähernd parallel mit der Differenz der Ionenradien; damit steht der bevorzugte Einbau von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Schmelze in die feste Phase (Abb. 2), im Gegensatz zu  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ , im Zusammenhang (vgl. das „Abfangen“ seltener, höherwertiger Elemente in Mineralien nach V. M. Gold-

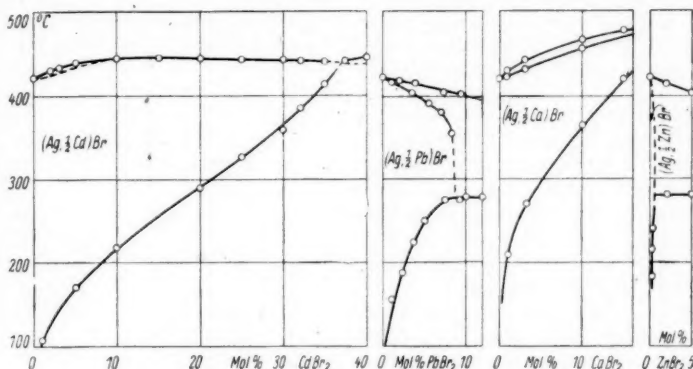


Abb. 2. Zustandsdiagramme der untersuchten Systeme, AgBr-Seite

schmidt). Im gleichen Sinne bewegen sich die röntgenographisch gemessenen Werte der Gitterdilatationen<sup>10)</sup>:

$$\begin{aligned}\delta_{250^\circ} &= -0,008 \text{ für } (\text{Ag}, \tfrac{1}{2} \text{Cd})\text{Br} \\ &+ 0,10 \text{ für } (\text{Ag}, \tfrac{1}{2} \text{Pb})\text{Br} \\ &+ 0,036 \text{ für } (\text{Ag}, \tfrac{1}{2} \text{Ca})\text{Br}.\end{aligned}$$

Auch diese Argumente sprechen für eine durchaus normale Substitution der Fremdkationen auf den Kationenplätzen des Gitters, ebenso wie die Tatsache, daß in den Gittern der reinen Dihalogenide (mit Ausnahme des  $\text{PbBr}_2$ ) die Koordinationszahl des Kations gleichfalls 6 ist<sup>11)</sup>.

### 32) Isothermen für $\text{Cd}^{2+}$ -Zusatz

Tab. I enthält die Mittelwerte sämtlicher Messungen. Die Abb. 3a, b bringen die gemessenen Leitfähigkeitsverhältnisse  $z$  in Abhängigkeit von der Zusatz-

<sup>9)</sup> E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **38**, 295 (1937).

<sup>10)</sup>  $\delta$  folgt aus  $a = a^0(1 + \delta y)$ ,  $a$  Gitterkonstante,  $y$  Zusatzkonzentration (Molenbruch des Zusatzsalzes).  $a^0\delta$  ist der Anstieg der „Vegardschen Geraden“ im  $a^0(y)$ -Diagramm.

<sup>11)</sup> D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin 1943, S. 181.



Tabelle 1  
Relative Leitfähigkeit  $z = \kappa/\kappa^0$  von AgBr mit CdBr<sub>2</sub>-Zusatz.  
Mittel aus 4 Meßreihen.  $e$  = Entmischung

Mol% CdBr <sub>2</sub>	410	400	375	350	325	300	275	250	225	200	175° C
0,0046	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,988	0,971	0,935	0,835	0,705
0,010	0,998	0,998	0,996	0,995	0,994	0,987	0,968	0,926	0,852	0,723	0,652
0,022	0,996	0,996	0,995	0,991	0,985	0,968	0,932	0,867	0,775	0,690	0,797
0,046	0,992	0,990	0,987	0,985	0,977	0,948	0,893	0,821	0,767	0,862	1,278
0,10	0,983	0,983	0,983	0,972	0,951	0,914	0,867	0,853	0,973	1,391	2,46
0,22	0,962	0,962	0,956	0,952	0,933	0,923	0,966	1,137	1,595	2,60	4,96
0,46	0,927	0,929	0,936	0,945	0,987	1,097	1,352	1,890	2,97	5,29	10,20
1,0	0,876	0,891	0,955	1,061	1,273	1,651	2,35	3,60	6,03	11,13	22,9
2,2	0,867	0,929	1,135	1,489	2,04	3,00	4,67	7,47	13,07	22,2	43,6
4,6	0,945	1,061	1,530	2,27	3,43	5,31	8,64	14,27	24,0	43,0	79,4
10	1,121	1,351	2,25	3,60	5,78	9,41	15,18	25,3	41,3	e	e
15	1,129	1,336	2,43	3,90	6,42	10,75	17,37	e	e	e	e
22	1,114	1,322	2,42	4,05	6,83	e	e	e	e	e	e

konzentration  $y$ , und zwar mit Rücksicht auf die um mehrere Zehnerpotenzen variierten Konzentrationen in zwei verschiedenen Maßstäben, um unangebrachte Verzerrungen durch logarithmische Darstellung zu vermeiden.

Die mittleren Fehler der Mittelwerte in Tab. 1 betragen, abgesehen von den durch die Widerstandskapazität bedingten Schwankungen, im Durchschnitt weniger als 0,5%. Lediglich für 200° steigen sie auf etwa 1%, für 175° auf etwa 2% an. Diese mit der Temperatur rasch abnehmende Reproduzierbarkeit erklärt

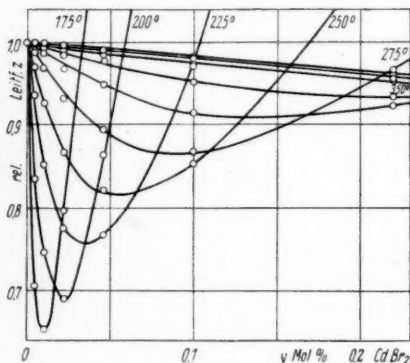


Abb. 3a

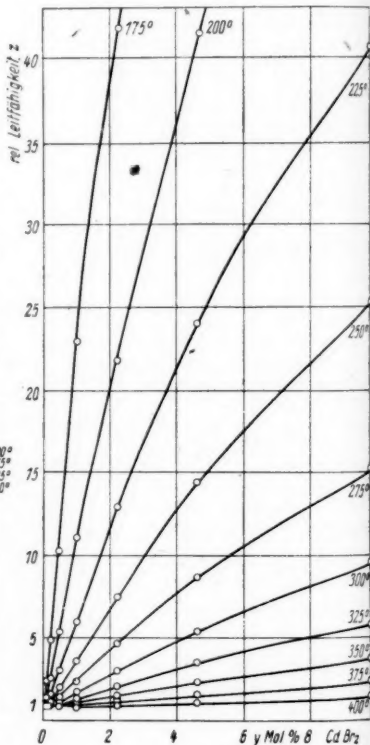


Abb. 3b

Abb. 3. Isothermen der relativen Leitfähigkeit ( $z = \kappa/\kappa^0$ ) in Abhängigkeit vom CdBr<sub>2</sub>-Gehalt. In Abb. 3b sind die Achseneinheiten 50mal kleiner als in Abb. 3a

sich dadurch, daß (vgl. die folgende Arbeit) die Fehlordnungskonzentration hier auf die Größenordnung der unkontrollierbaren Beimengungen herabsinkt, daher lassen sich die Messungen nicht mehr auf die Leitfähigkeit des „reinen“ AgBr beziehen, die von Präparat zu Präparat stark schwankt. Deshalb wurde der Temperaturbereich unter 175° nicht untersucht.

### 33) Leitfähigkeit für $\text{Pb}^{2+}$ -, $\text{Ca}^{2+}$ -, $\text{Zn}^{2+}$ -Zusatz

Die gemessenen Leitfähigkeitsänderungen des AgBr durch diese Zusatzionen stimmen für kleine Konzentrationen innerhalb des Fehlerintervalls gut mit den Werten für  $\text{Cd}^{2+}$  überein; für höhere Zusatzmengen sind systematische Abweichungen der  $z$ -Werte bis zu einigen Prozent unverkennbar. Dieser Befund zeigt, daß es für die Deutung der Isothermen in erster Linie auf die Ladung dieser Zusatzionen ankommt; andere individuelle Eigenschaften spielen nur eine geringe Rolle.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Werte für  $\text{Pb}^{2+}$ -Zusatz oberhalb 250° und für  $y = 0,22 \text{ Mol}\%$  (mit einer Ausnahme) bis auf 2% mit denen für Cd-Zusatz übereinstimmen. Die außerhalb dieses Bereichs merklichen Abweichungen gehen unge-

Tabelle 2  
Relative Leitfähigkeit  $z$  von AgBr mit  $\text{PbBr}_2$ -Zusatz.  
Mittel aus 5 Meßreihen.  $s$  = teilweises Schmelzen

Mol% $\text{PbBr}_2$	410	400	375	350	300	250	225	200	175° C
0,0046	0,999	0,999	0,999	0,998	0,995	0,972	0,928	0,816	0,684
0,010	0,998	0,998	0,998	0,997	0,990	0,932	0,850	0,709	0,652
0,022	0,996	0,996	0,996	0,994	0,969	0,875	0,767	0,685	0,796
0,046	0,993	0,993	0,990	0,985	0,954	0,823	0,760	0,836	1,224
0,10	0,985	0,985	0,981	0,973	0,922	0,849	0,935	1,280	2,158
0,22	0,974	0,974	0,970	0,957	0,929	1,103	1,509	2,352	4,32
0,46	0,969	0,969	0,980	0,987	1,105	1,805	2,68	4,64	8,23
1,0	0,987	1,002	1,061	1,150	1,690	3,47	5,69	9,97	18,49
2,2	1,035	1,084	1,287	1,600	2,95	6,97	11,68	20,8	$e$
4,6	$s$	$s$	1,916	2,70	5,82	14,73	24,1	$e$	$e$

fähr proportional der Zusatzkonzentration  $y$ . Für 1 Mol% Zusatz ergibt sich so, daß Kristalle mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Zusatz bei 400° durchschnittlich um 9%, bei 300° um 2,4% besser, bei 200° um 10% schlechter leiten als solche mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Zusatz. Der Vorzeichenwechsel zeigt an, daß sich hier mehrere Effekte überlagern. Bei der Diskussion dieser  $z$ -Differenzen ist im Auge zu behalten, daß sie gegen Meßfehler in  $z$  und (besonders bei steilem Isothermenverlauf, d. h. niedrigen Temperaturen) Wägungsfehler in  $y$  sehr empfindlich sind.

Für die hygroskopischen Zusätze  $\text{CaBr}_2$  (Schmelzen reagieren mit Glas) und  $\text{ZnBr}_2$  (bei den Meßtemperaturen merklich flüchtig) war daher nur eine geringere Genauigkeit zu erreichen. Deshalb genüge hier die Feststellung, daß für  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz die Abweichungen von den Cd-Werten durchschnittlich nur etwa halb so groß sind wie für  $\text{Pb}^{2+}$ -Zusatz. Für 0,1 Mol%  $\text{ZnBr}_2$  ist die Leitfähigkeit im Bereich 250/410° gegenüber  $\text{CdBr}_2$  durchschnittlich um 1,4% erhöht.

### 34) Absolute Leitfähigkeit von reinem AgBr

Der Vollständigkeit halber und als Grundlage für die Berechnung der Beweglichkeiten werden die Meßergebnisse für reines AgBr mitgeteilt (Abb. 4, Tab. 3).

Tabelle 3  
Leitfähigkeit  $\kappa^0$  von reinem AgBr in  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

410	400	375	350	325	300	275	250	225	200	175° C
4800	3500	1800	840	440	205	96	40	16,5	6,0	2,1

Sie stimmen hinreichend mit denjenigen anderer Autoren<sup>12)</sup> überein, auch hinsichtlich des durchaus reproduzierbaren verstärkten Anstiegs der  $\kappa^0$ -Werte von etwa 325° bis zur Schmelztemperatur  $T_s = 422^\circ$ .

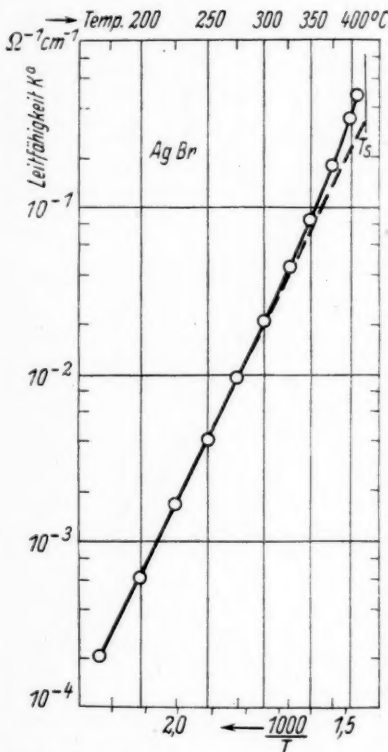


Abb. 4. Leitfähigkeit von zusatzfreiem AgBr

#### 4. Kurze Diskussion

Qualitativ zeigen die Leitfähigkeitsisothermen durchaus den von der Fehlordnungstheorie geforderten Verlauf: für kleine Zusätze nimmt die Leitfähigkeit ab, da aus Neutralitätsgründen der Einbau eines zweiwertigen Fremdkations auf einem normalen Kationenplatz die Entstehung einer neuen Kationenleerstelle  $\text{Ag}'\square$  zur Folge hat, und da diese zusätzlichen Leerstellen die Konzentration der — offenbar beweglicheren — Zwischengitterkationen  $\text{Ag}_\circ$  zurückdrängen (Löslichkeitsprodukt!). Bei höheren Konzentrationen des Zusatzes wird der Strom im wesentlichen nur noch von den  $\text{Ag}'\square$  getragen und steigt daher nahezu proportional  $y$  an. Die auffallende Temperaturabhängigkeit des Isothermenverlaufs ist auf die starke Zunahme der Fehlordnungskonzentration des reinen Salzes mit der Temperatur zurückzuführen. Mit zunehmender Annäherung an den Schmelzpunkt werden die Kurven immer flacher und weniger charakteristisch.

Zur quantitativen Deutung der Leitfähigkeitsisothermen vgl. die folgende Arbeit (II).

Herrn Prof. Wiedmann danke ich für die leihweise Überlassung einer Röntgenapparatur, ebenso Frl. G. Müller und Herrn G. Seifert für ihre Mitwirkung bei der Ermittlung der Zustandsdiagramme bzw. bei den Leitfähigkeitsmessungen.

<sup>12)</sup> C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. physik. Chem. **87**, 513 (1914). Größere Differenzen ergibt der Vergleich mit den Messungen von W. Lehfeldt, Z. Physik **85**, 717 (1933).

Dresden, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zweigstelle Dresden.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. 3. 1949.)

# **Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid mit Zusätzen zweiwertiger Kationen. II**

## **Quantitative Deutung der Leitfähigkeitsisothermen**

Von J. Teltow

(Mit 4 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Aus den gemessenen Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit werden die Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlstellen (Kationen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen) abgeleitet. Die keinesfalls zu vernachlässigende Wechselwirkung der Fehlstellen wird auf der Basis zweier einfacher Hypothesen (Assoziation bzw. Ionenwolke) diskutiert. Das beobachtete Überwiegen der Zwischengitterionen-Wanderung folgt aus einer Modellbetrachtung des Wanderungsmechanismus.

In dieser Arbeit wird versucht, die experimentellen Ergebnisse der vorangehenden, im folgenden mit (I) bezeichneten Veröffentlichung auf Grund der Fehlordnungstheorie von Frenkel, Schottky und Wagner quantitativ auszuwerten, und zwar unter Zugrundelegung des einfachen Frenkelschen Grenzfalls (Fehlordnung nur im Kationenteilgitter); der Einfluß eventueller Anionenlücken wird am Schluß kurz diskutiert. Dabei sei der Beitrag der Zusatzkationen zum Ladungstransport vernachlässigt. Wenn auch die experimentelle Prüfung dieser Annahme noch aussteht, so läßt sich doch von vornherein vermuten, daß die Beweglichkeit dieser zweiwertigen Ionen relativ zu den Silberionen gering ist, da sie zu ihrer Bewegung etwa die doppelte Aktivierungsenergie brauchen.

### **1. Annahme idealer Mischung**

Die Auswertung der Isothermen für AgBr mit  $\text{CdBr}_2$ -Zusatz (vgl. I, Tab. 1, Abb. 3) sei zunächst unter der vereinfachenden Annahme versucht, daß die Wechselwirkung zwischen den Fehlstellen vernachlässigt werden kann, d. h. daß die Grenzesetze für unendliche Verdünnung als gültig angesehen werden; ferner sollen auch die Beweglichkeiten  $u_{\square}$  und  $u_{\circ}$  der Ladungsträger  $\text{Ag}_{\square}$  (Kationenleerstelle) bzw.  $\text{Ag}_{\circ}$  (Zwischengitterkation) von der Zusatzkonzentration  $y$  (Molenbruch, Zahlenangaben in dieser Arbeit stets in Mol%) nicht abhängen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Kurvenverlauf zeigt dann, bis zu welcher Konzentration diese Voraussetzung erfüllt ist.

Wie an anderer Stelle<sup>1) 2)</sup> gezeigt, liefert bei Vernachlässigung der Wechselwirkung die Fehlordnungstheorie auf der Basis des MWG die folgende Gleichung

<sup>1)</sup> O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik (6) **1**, 261 (1947).

<sup>2)</sup> E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **38**, 295 (1937).

der Isotherme, die z. B. aus <sup>1)</sup> (13) und <sup>1)</sup> (10) zu entnehmen ist:

$$z = \sqrt{\left(\frac{y}{2x^0}\right)^2 + 1} - \frac{y}{2x^0} \cdot \frac{\varphi - 1}{\varphi + 1}. \quad (1)$$

Hier bedeutet  $z = \kappa/\kappa^0$ <sup>a)</sup> das Verhältnis der Leitfähigkeiten im Salz mit bzw. ohne Zusatz,  $\varphi = u_{\text{O}}/u_{\text{□}}$  das Verhältnis der Beweglichkeiten, und  $x^0$  die Konzentration einer der beiden Trägersorten im reinen Salz in der gleichen Einheit wie  $y$ .

Die geeigneten Bestimmungsstücke für die gesuchten Größen  $\varphi$  und  $x^0$  sind dann die Isothermenanfangsneigung  $\frac{dz}{dy}\bigg|_{y=0} = -\text{tg } \alpha$ , die dem Einwand von Wechselwirkungseffekten jedenfalls am geringsten ausgesetzt ist, und, wenigstens bei nicht zu hoher Temperatur, die Höhe  $z_m$  des Minimums, das ja (I, Tab. 1) unter 350° bei Konzentrationen  $y_m < 0,5 \text{ Mol}\%$  liegt. Aus (1) folgt

$$\text{tg } \alpha = \frac{\varphi - 1}{\varphi + 1} \cdot \frac{1}{2x^0} \quad (2)$$

und (vgl. <sup>1)</sup> (14))

$$z_m = \frac{2\sqrt{\varphi}}{1 + \varphi}. \quad (3)$$

Die Werte für  $\text{tg } \alpha$  und die errechneten Größen  $\varphi$  und  $x^0$  (Tab. 1) sind in ihrer Abhängigkeit von  $\frac{1}{T}$  in Abb. 1 logarithmisch aufgetragen. Sämtliche Kurven verlaufen im mittleren Temperaturbereich 200°/325° annähernd linear, lassen sich also durch einfache Exponentialausdrücke darstellen.

Für  $\varphi$  ergibt sich eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit, als früher<sup>1)</sup> auf

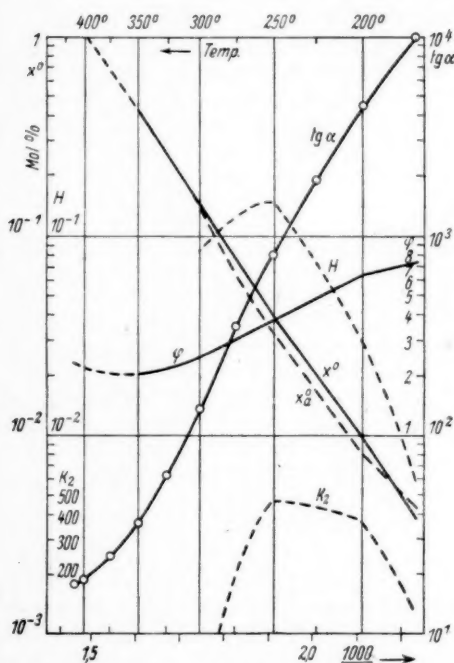


Abb. 1. Temperaturgang einiger Fehlordnungsparameter für AgBr.  $x^0$  Fehlstellenkonzentration,  $\varphi = u_{\text{O}}/u_{\text{□}}$  Beweglichkeitsverhältnis,  $\text{tg } \alpha$  Isothermen-Anfangsneigung,  $x_a^0$  Fehlstellenkonzentration bei berücksichtigter Assoziation,  $H$  Assoziationskonstante und  $K_2 = H/x_a^0$  MWG-Konstante für Komplexe  $[\text{Cd}_6\text{Ag}'_{\text{□}}]$

Tabelle 1  
Fehlordnungskonstanten  
bei „idealer“ Rechnung

$T = 273^\circ$	$z_m$	$\varphi$	$x^0 \text{ Mol}\%$
350	0,942	2,01	0,42
325	0,932	2,13	0,26
300	0,905	2,48	0,147
275	0,867	2,97	0,078
250	0,816	3,74	0,039
225	0,756	4,78	0,0204
200	0,685	6,35	0,0096
175	0,652	7,26	0,0038

<sup>a)</sup> Der Index „<sup>0</sup>“ charakterisiert nach wie vor das reine Salz.



Grund der bisherigen, im Bereich des  $z$ -Minimums lückenhaften Messungen<sup>2)</sup> angenommen wurde. Bei niedrigen Temperaturen wird also der Stromtransport fast nur von den Zwischengitterionen besorgt, die Leerstellen „frieren ein“. Die  $\varphi$ -Werte oberhalb  $350^\circ$  wurden nicht nach (3) berechnet, da hier  $y_m$  sicherlich nicht mehr im Idealitätsbereich liegt; vielmehr wurden sie rückwärts aus  $\lg \alpha$  und den linear extrapolierten  $x^0$  errechnet. Der Wert solcher Extrapolationen in Schmelzpunktnähe ist jedoch ziemlich fragwürdig; denn zur Unsicherheit der Kurvenanalyse kommt hier noch die Möglichkeit zusätzlicher Transportvorgänge (z. B. lokales Aufschmelzen, Fehlordnung im Br-Teilgitter).

Auch die  $x^0$ -Werte unterscheiden sich erheblich von den in <sup>1)</sup> mitgeteilten; da diese aus dem Verhalten der Leitfähigkeit bei wesentlich höheren  $y$  (bis 2,5 Mol%)

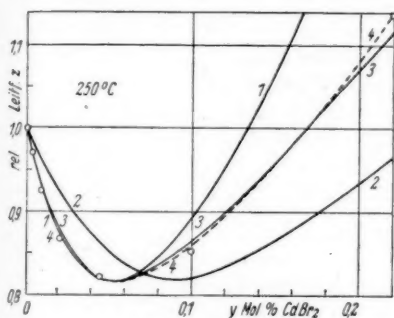


Abb. 2a

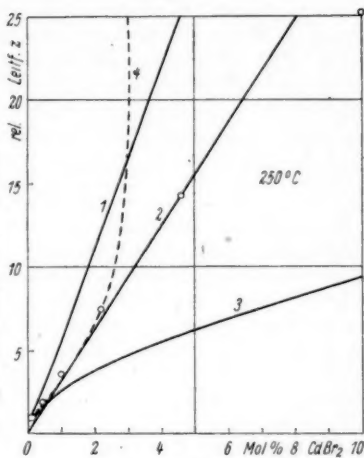


Abb. 2b

Abb. 2. Theoretische  $250^\circ$ -Isothermen. (Achsenheiten in b 50mal kleiner als in a.) Kurven 1, 2: Wechselwirkung vernachlässigt, Kurve 3: Unter Annahme einer Assoziation berechnet, Kurve 4 (gestrichelt): Berechnet nach Debye, Hückel u. Onsager

hervorgingen, ergibt sich hier schon ein Hinweis auf starke Abweichungen von den idealen Grenzesetzen.

Eindringlich zeigt dies der Versuch, die Isothermen unter Benutzung der in Tab. 1 angegebenen  $\varphi$ - und  $x^0$ -Werte mittels der Hyperbeln (1) zu berechnen. Wie Abb. 2 am Beispiel der  $250^\circ$ -Isotherme zeigt, besteht gute Übereinstimmung nur für kleinste Konzentrationen bis etwa 0,08 Mol%; für hohe  $y$  steigt die berechnete Isotherme (Kurve 1, Asymptoten-Gleichung  $z \rightarrow \frac{y}{x^0(\varphi + 1)}$ ) etwa doppelt so rasch wie die gemessene. Ähnliche Diskrepanzen bestehen für die anderen Temperaturen. Durch eine andere Wahl von  $x^0$  (vgl. <sup>2)</sup>) ließe sich leicht eine gute Übereinstimmung von (1) mit den gemessenen Werten im Bereich der Hyperbelasymptote erzwingen (Abb. 2 Kurve 2,  $x^0 = 0,068$  Mol%), jedoch nur auf Kosten des Anfangsbereichs, der erst durch die neuen Messungen experimentell hinreichend festgelegt ist. Mit einer derartigen Kurvenanalyse ist aber nichts gewonnen, da grundsätzlich die Wechselwirkungseffekte, wenn überhaupt, so wenigstens in diesem Anfangsbereich zu vernachlässigen sind.

## 2. Berücksichtigung der Wechselwirkung

Wie bei wässrigen Elektrolytlösungen ist also auch für den vorliegenden Fall eines praktisch vollkommen in Ionen zerfallenden festen Lösungsmittels die Gültigkeit der idealen Gesetze auf kleinste Konzentrationen beschränkt. Schon von  $y = 0,1 \text{ Mol\%}$  ab muß die Wechselwirkung der Bausteine berücksichtigt werden. Jedes auf normalem Kationenplatz eingebaute divalente Kation  $\text{Cd}_G'$ , jedes Ag-Ion auf Zwischengitterplatz  $\text{Ag}_\square'$  stellt ja eine positive, jede Leerstelle  $\text{Ag}_\square$  eine negative Überschußladung in dem im Mittel neutralen ungestörten AgBr-Gitter dar, zwischen den Fehlstellen wirken also zusätzliche elektrostatische Kräfte. Im folgenden wird versucht, durch einfache Ansätze die Wechselwirkung zu beschreiben. Je mehr neue Konstanten neben  $\varphi$  und  $x^0$  eingeführt werden, um so besser ist die zu erwartende Anpassung der theoretischen Isothermen an die Meßwerte, um so unsicherer aber auch die Bestimmung aller Konstanten aus dem Experiment. Dies zwingt von vornherein zur Beschränkung auf 1, höchstens 2 zusätzliche Konstanten, d. h. auf die einfachsten Grenzfälle der möglichen Modellvorstellungen.

### 21) Annahme einer Assoziation

Die einfachste Möglichkeit ist die schematisierende Beschreibung der Wechselwirkungskräfte durch eine Assoziation<sup>4)</sup>, d. h. es wird angenommen, daß die entgegengesetzt geladenen  $\text{Cd}_G'$  und  $\text{Ag}_\square'$  zu Komplexen  $[\text{Cd}_G' \text{Ag}_\square']$  zusammen treten, die nichts zur Leitfähigkeit beitragen und deren Überschußladungswirkungen sich nach außen hin bis auf Dipolkräfte kompensieren. Modellmäßig ist also eine Leerstelle, die einen dem  $\text{Cd}_G'$  unmittelbar benachbarten Kationengitterplatz einnimmt, als „gebunden“, jede andere  $\text{Ag}_\square'$  in weiterem Abstand aber als „frei“ anzusehen. Schon hieraus ist ersichtlich, wie schlecht die Vorstellung der Assoziation den in Wirklichkeit weitreichenden elektrostatischen Kräften gerecht wird. Sie hat aber den Vorteil einer übersichtlichen rechnerischen Durchführung, zumal wenn die Beweglichkeiten weiterhin als konzentrationsunabhängig angenommen werden; denn dann folgt  $\varphi$  unverändert gemäß Gl. (3) aus dem Leitfähigkeitsminimum.

In der bereits durchgeführten Rechnung<sup>1)</sup> wird als Maß für die Assoziation eine (nur T-abhängige) Konstante  $H$  eingeführt; es gilt

$$H \xi_\square = \frac{x_k}{y - x_k} = \frac{\text{Konz. der Komplexe } [\text{Cd}_G' \text{Ag}_\square']}{\text{Konz. der freien } \text{Cd}_G'} \quad (4)$$

mit

$$\xi_\square = \frac{x_\square}{x^0} \quad (\text{relative Leerstellenkonzentration}). \quad (5)$$

Die Aufgabe besteht darin,  $H$  und  $x^0$  so zu bestimmen, daß die Meßpunkte  $z$ ,  $y$ , möglichst gut auf der theoretischen Isotherme<sup>1)</sup> (8) <sup>1)</sup> (13)

$$z = \frac{\xi_\square + \frac{\varphi}{\xi_\square}}{1 + \varphi} \quad (6)$$

$$\frac{y}{x^0} = \left( \xi_\square - \frac{1}{\xi_\square} \right) (1 + H \xi_\square) \quad (7)$$

<sup>4)</sup> Vgl. W. Schottky, Z. Elektrochem. **45**, 48 (1939). Eine ähnliche Annahme wurde von Bjerrum in die Theorie der starken flüssigen Elektrolytlösungen eingeführt.

<sup>5)</sup> Der Index  $a$  ist zur Unterscheidung gegen die in Abschnitt 1 ohne Assoziation berechneten  $x^0$ -Werte hinzugefügt.

liegen, wobei  $\xi_{\square}$  die Rolle eines Parameters spielt. Für die praktische Auswertung ist es vorteilhaft, die umständliche Ausgleichsrechnung durch ein einfaches graphisches Verfahren zu ersetzen. Aus  $z_m$  errechnet sich nämlich zufolge (3)  $\varphi$  und weiter mittels (6) das zu jedem Meßwert  $z_i$  gehörige  $\xi_{\square i}$ . Trägt man jetzt die Werte  $w_i = y_i \left( \xi_{\square i} - \frac{1}{\xi_{\square i}} \right)$  gegen  $\xi_{\square i}$  graphisch auf, so müssen diese Punkte zufolge (7) auf der Geraden  $w = x_a^0 (1 + H \xi_{\square})$  mit dem Ordinatenabschnitt  $x_a^0$  und der Steigung  $H x_a^0$  liegen.

Die Durchführung dieser „Methode der Ausgleichsgeraden“ ist am Beispiel 250° in Abb. 3 dargestellt, die auch die beiden den Kurven 1 und 2 der Abb. 2

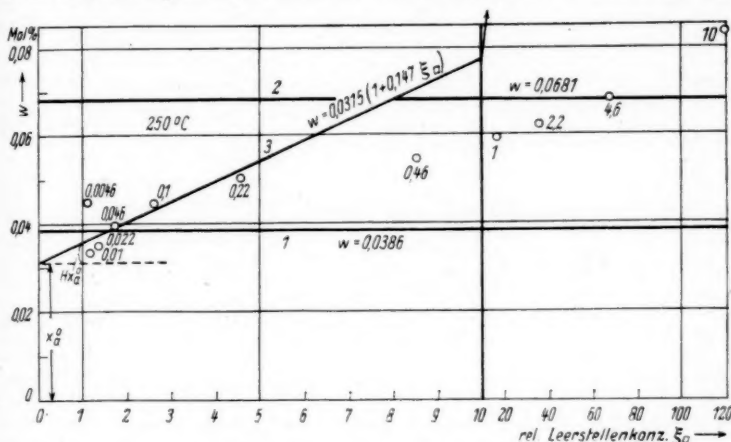


Abb. 3. Auswertung der 250°-Isotherme. (Doppelter Abszissenmaßstab.) Die Zahlen an den transformierten Meßpunkten sind die  $\text{CdBr}_2$ -Konzentrationen  $y$  in Mol%. Die Geraden 1, 2, 3 entsprechen den Kurven 1, 2, 3 in Abb. 2

entsprechenden Geraden  $w = \text{const.}$  ( $H = 0$ ) enthält. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, liegen die transformierten Meßpunkte im ganzen  $\xi_{\square}$ -Bereich auch keinesfalls auf einer ansteigenden ( $H \neq 0$ ) Geraden, vielmehr läßt sich der Verlauf höchstens stückweise durch Geraden annähern, deren Steigung mit zunehmendem  $y$  abnimmt. Legt man im Sinne eines Grenzesetzes für starke Verdünnung die Gerade durch die Anfangswerte fest, so gibt die mit diesen  $\varphi$ ,  $H$  und  $x_a^0$  berechnete Isotherme (Abb. 2 Kurve 3) die Meßwerte wenigstens bis  $y = 0,22$  Mol% einigermaßen richtig wieder. Der Fortschritt gegenüber Kurve 1 ist unverkennbar, man darf daher wohl in diesem Konzentrationsbereich eine Assoziation der  $\text{Cd}_G^+$  mit den  $\text{Ag}_{\square}$  in dieser Höhe als erwiesen ansehen. Allerdings sinkt Kurve 3 für hohe Konzentrationen erheblich ab; insbesondere wird der nahezu lineare Anstieg der  $z_i$  für hohe  $y_i$  nicht wiedergegeben, da (vgl. <sup>1)</sup> (11)) die Assoziation für hohe  $y$  asymptotisch ein Wurzelgesetz, also jedenfalls kein quasilineare Ansteigen von  $z$  bedingt. Der schwach zur  $y$ -Achse hingekrümmte Verlauf der Isothermen im Bereich  $y = 1$  bis 10 Mol% ließe sich natürlich durch einen wesentlich kleineren  $H$ -Wert beschreiben, aber dann würde wieder die Koinzidenz im Anfangsbereich verloren gehen. Als Ausweg bleibt die Annahme eines von  $y$  in geeigneter Weise

abhängigen  $H$ , der, über das MWG für die Komplexbildung hinausgehend, die Meßwerte im ganzen Konzentrationsbereich richtig wiedergeben würde.

Erschwerend für die graphische Bestimmung der Anfangswerte von  $H$  in Abb. 3 ist, daß die Grenzneigung der Geraden wegen der für  $\xi_{\square}$  nahe 1 stark zunehmenden Streuung der transformierten Meßwerte  $w_i$  nur mit einer gewissen Willkür festzulegen ist. Mit zunehmenden Temperaturen nimmt außerdem das zur Festlegung der Grenzneigung notwendige  $y$ -Intervall stark zu, so daß sie oberhalb  $300^\circ$  nicht mehr definiert ist und  $H$  unbestimmt wird.

Aus diesen Gründen sind die für  $175^\circ/300^\circ$  berechneten (Tab. 2) und in Abb. 1 graphisch dargestellten Werte für  $H$  und die Massenwirkungskonstante  $K_2 = \frac{H}{x_a^2}$  (vgl. <sup>1)</sup> (6)) mit (zumal für  $175^\circ$  und  $300^\circ$ ) erheblicher Unsicherheit behaftet und nur für kleine Konzentrationen bis etwa  $y = 0,2$  Mol% als gültig anzusehen; das gleiche gilt für den aus Abb. 1 ersichtlichen Temperaturgang von  $K_2$ , der daher kaum zu weiteren Schlußfolgerungen für die Wärmetönung der Komplexbildung berechtigt. Noch mehr gilt dies für die in <sup>1)</sup> durchgeführte Analyse älterer, für kleine  $y$  unzureichender Messungen. Viel kleiner ist jedoch die Fehlergrenze für die zugehörige Fehlstellenkonzentration  $x_a^0$  im reinen Salz, da in Abb. 3 der Ordinatenabschnitt viel sicherer festgelegt werden kann als die Steigung der Geraden. Die Werte liegen ca. 20% tiefer als die „assoziationsfrei“ berechneten  $x_a^0$  (Abb. 1, Tab. 1).

Tabelle 2  
Fehlordnungskonstanten bei  
berücksichtigter Assoziation

$T - 273^\circ$	$x_a^0$ Mol%	$H$	$K_2 = \frac{H}{x_a^0}$
300	0,139	(0,084)	(56)
275	0,061	0,170	280
250	0,0315	0,147	470
225	0,0166	0,072	430
200	0,0079	0,029	360
175	0,0044	(0,0058)	(130)

Zahlenmäßig sind die  $H$ -Werte zwischen 200 und  $250^\circ$  am sichersten. Z. B. besagt der Wert  $H = 0,147$  für  $250^\circ$  zufolge (4), daß für kleinste  $y$  ( $\xi_{\square} \sim 1$ ) nur 13% der insgesamt vorhandenen  $\text{Cd}_a^0$  mit einer  $\text{Ag}'_{\square}$  assoziiert sind. Dieser Assoziationsgrad nimmt mit  $y$  zu und erreicht z. B. bei  $y = 0,22$  Mol%, wo zufolge (7)  $\xi_{\square} = 4,45$  ist, bereits den Wert 39,5%, d. h. wir haben hier im Gitter 0,087 Mol% Komplexe  $[\text{Cd}_a^0 \text{Ag}'_{\square}]$ , 0,133 Mol% „freie“  $\text{Cd}_a^0$ , sowie 0,140 Mol% freie Leerstellen  $\text{Ag}'_{\square}$  und 0,007 Mol% Zwischengitterionen  $\text{Ag}'_{\square}$ , während das zusatzfreie  $\text{AgBr}$  bei gleicher Temperatur nur je 0,0315 Mol%  $\text{Ag}'_{\square}$  und  $\text{Ag}'_{\square}$  enthält. Deutet man die Abweichung der Meßpunkte von der nach (6) (7) berechneten Isotherme als Konzentrationsgang von  $H$ , so müßte  $H$  bei  $y = 10$  Mol% nur noch  $1/10$  seines Anfangswertes betragen. Entsprechend langsamer ist die Zunahme von  $H \xi_{\square}$  (4) mit  $y$ ; im Beispiel würde für etwa 2,2 Mol%  $\text{CdBr}_2$  Zusatz die Konzentration der freien  $\text{Cd}_a^0$  gleich der der Komplexe  $[\text{Cd}_a^0 \text{Ag}'_{\square}]$ , d. h. der Assoziationsgrad 50% betragen.

## 22) Einführung von Aktivitäten

Ein zweiter bei flüssigen Elektrolyten vorzugsweise beschrittener Weg zur Beschreibung der Ionenwechselwirkung besteht darin, Aktivitäten einzuführen. Man hat lediglich in den MWG <sup>1)</sup> (5) <sup>1)</sup> (6) die Konzentrationen der Fehlstellen mit entsprechenden Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, die im allgemeinen, vom Grenzwert 1 für unendliche Verdünnung ausgehend, mit der Gesamtkonzentration der Überschußladungsträger abnehmen:

$$\frac{1}{x_{\square} x_{\square}} = K_1 / \delta / \square \quad (8)$$

$$\frac{x_a}{(y - x_a) x_{\square}} = K_2 / y / \square \quad (9)$$

Hier bedeutet  $f_v$  den Aktivitätskoeffizienten der freien  $\text{Cd}_v^0$ ; der Aktivitätskoeffizient der „ungeladenen“ Komplexe wurde vereinfachend gleich 1 angenommen.  $K_1$  und  $K_2$  sind nach wie vor konzentrationsunabhängig. Gl. (8) lehrt z. B., daß durch Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$  auch das „Löslichkeitsprodukt“ der gittereigenen Fehlstellen erhöht werden kann. Aus (8) und (9) folgt mit der unveränderten Neutralitätsbedingung <sup>1)</sup> (2):

$$x_{\square} - x_{\circ} = y - x_k, \quad (10)$$

sowie der für reines Salz spezialisierten Gl. (8)

$$\frac{1}{x_{\circ}^0 x_{\square}^0} = \frac{1}{x_{\circ}^{02}} = K_1 f_{\circ}^0 / f_{\square}^0 \quad (11)$$

$$\frac{y}{x^0} = \left( \xi_{\square} - \frac{F}{\xi_{\square}} \right) (1 + H^* \xi_{\square}) \quad (7')$$

mit

$$F = \frac{f_{\circ}^0 f_{\square}^0}{f_{\circ} f_{\square}} \quad (12)$$

und

$$H^* = \frac{K_2}{\sqrt{K_1}} \frac{f_v f_{\square}}{\sqrt{f_{\circ}^0 f_{\square}^0}} = H \frac{f_v f_{\square}}{\sqrt{f_{\circ}^0 f_{\square}^0}} \quad (13)$$

An die Stelle von (6) tritt

$$z = \frac{\xi_{\square} + \frac{F\varphi}{\xi_{\square}}}{1 + \varphi} \quad (6')$$

Hier nimmt  $F$  mit steigender Zusatzkonzentration von seinem Anfangswert 1 zu,  $H^*$  dagegen von seinem Anfangswert  $H$  ausgehend stark ab, da  $f_v$  und  $f_{\square}$  gleichzeitig abnehmen. Die Aktivitäten liefern also gerade den Gang von  $H^*$ , wie ihn das Experiment verlangt (s. 21). Zu einer Bestimmung der einzelnen  $f$ -Größen reichen die Leitfähigkeitsdaten allerdings erst dann hin, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der  $f$  auf Grund einer speziellen Modellvorstellung berechnet wird. Wir kommen darauf sogleich zurück.

### 23) Annahme konzentrationsabhängiger Beweglichkeiten

Bisher wurde das Beweglichkeitsverhältnis  $\varphi$  als konstant angesehen. Nun ist aber zu erwarten, daß bei höheren  $y$  infolge lokaler Gitterverzerrungen in der Umgebung des Fremdions sich die mittleren Beweglichkeiten  $u_{\circ}$  und  $u_{\square}$  der Ladungsträger ändern. Man könnte versuchen, auch diesen Effekt zur Klärung der Diskrepanzen zwischen Fehlordnungstheorie und Experiment heranzuziehen, ähnlich wie Mollwo<sup>6)</sup> es für Alkalihalogenide vorgeschlagen hat. Rechnerisch bedeutet dies in jedem Fall eine erhebliche Komplikation, da die unmittelbare Bestimmung von  $\varphi$  aus  $z_m$  (3) dann nicht mehr möglich ist.

<sup>6)</sup> E. Mollwo, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen 1943, S. 89. Eine Deutung des gesamten Isothermenverlaufs aus der Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeiten allein unter der Annahme vollständiger Assoziation ( $H = \infty$ , konstante Trägerzahl) ist allerdings in unserem Fall nicht durchführbar, da schon allein die Existenz des Minimums dann unverständlich bleibt.

Formal kann man diese Konzentrationsabhängigkeit dadurch berücksichtigen, daß man in Ansatz für die Leitfähigkeiten  $^1)$  (12)  $^1)$  (12a) an den Beweglichkeiten analoge Korrekturfaktoren  $G$  anbringt. Es wird dann an Stelle von (6')

$$z = \frac{G_{\square} \xi_{\square} + G_{\circ} F \frac{\varphi^0}{\xi_{\square}}}{1 + \varphi^0}, \quad (6'')$$

wo  $G_{\square} u_{\square}^0$  und  $G_{\circ} u_{\circ}^0$  die Beweglichkeiten der Fehlstellen im Mischkristall,  $\varphi^0 = \frac{u_{\square}^0}{u_{\circ}^0}$  das Beweglichkeitsverhältnis im reinen Salz darstellt. Nimmt man, wie bei flüssigen Elektrolyten, eine Verkleinerung der Ionenbeweglichkeit durch den Zusatz an ( $G \leq 1$ ), so wirken sich in (6'') und (7') die Einflüsse von  $F \geq 1$  und  $G$  auf  $z$  im entgegengesetzten Sinne aus und kompensieren sich teilweise. Mehr läßt sich zunächst nicht sagen, da die Art der Konzentrationsabhängigkeit von  $F$  und  $G$  sowohl in die Anfangssteigung wie in  $z_{\infty}$  eingeht. Für  $y > x^0$  (hohe Zusatzkonzentration) kann in (6'') der Einfluß des  $F$ -Gliedes vernachlässigt werden; es ergibt sich dann asymptotisch

$$z \rightarrow \frac{G_{\square}}{1 + \varphi^0} \cdot \frac{y}{x^0},$$

also ein entsprechend dem Faktor  $G_{\square}$  verlangsamtes Ansteigen der Asymptote. Es liegt nahe, das Abweichen der Meßwerte von Kurve 1 in Abb. 3 in dieser Weise, also als Bewegungshemmung zu interpretieren. Ob dieser Auffassung oder der des veränderlichen  $H$  (s. 21) der Vorzug zu geben ist, kann zunächst nicht entschieden werden.

#### 24) Anwendung der Theorie von Debye, Hückel und Onsager

Diese Theorie berechnet die durch die elektrostatische Wechselwirkung der Ladungsträger bedingten Aktivitätskoeffizienten und Beweglichkeitsänderungen in erster Näherung. In ihrer einfachsten Form liefert sie für jede Sorte  $j$  von einwertigen Ladungsträgern folgende, von deren sonstigen individuellen Eigenschaften unabhängigen Ausdrücke  $^7)$ :

$$\ln f_j = - \frac{A_f [\kappa]}{\varepsilon T} \quad (14)$$

$$\frac{u_j}{u_{j\infty}} = g_j = 1 - \frac{A_g [\kappa]}{\varepsilon T} \quad (15)$$

mit dem „mittleren Radius der Ionenwolke“

$$\frac{1}{[\kappa]} = A \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum x_j}} \quad (16)$$

$\varepsilon$  ist die statische Dielektrizitätskonstante,  $u_{j\infty}$  die Beweglichkeit des Trägers  $j$  bei unendlicher Verdünnung,  $A$ ,  $A_f$  und  $A_g$  universelle Konstanten. (15) enthält nur den Relaxationseffekt; der kataphoretische Effekt (Mitnahme des Lösungsmittels durch die Ionenwolke) ist vernachlässigt, entsprechend der Annahme unendlich großer Zähigkeit für den Festkörper. Wird in (16) die „Ionenstärke“  $\sum x_j$ , d. h. die Summe der Trägerkonzentrationen, in Molenbrüchen angegeben,

$^7)$  Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, Leipzig 1944, Bd. II, 2, S. 1026ff., 1033 ff., 1080 ff., insbesondere Gl. (234), (248), (323). Die Verwendung des nur für binäre Elektrolyte gültigen Ausdrucks (15) für den vorliegenden Fall dient zunächst nur zur rohen Orientierung. Zur Frage der Anwendung der Theorie auf Festkörper vgl. auch C. Wagner und H. Hammen, Z. physik. Chem. (B) **40**, 197 (1938), C. Wagner und K.-E. Zimens, Acta Chem. Scand. **1**, 539 (1947).



so gehen in  $A$  noch Dichte und Molekulargewicht des Lösungsmittels ein; zahlenmäßig<sup>7)</sup> ergibt sich für AgBr als Lösungsmittel

$$A = 4,80 \cdot 10^{-11}; \text{ ferner } A_f = 8,35 \cdot 10^{-4}, A_g = 1,63 \cdot 10^{-4} \cong \frac{1}{3} A_f,$$

wobei  $[\kappa]$  in  $\text{cm}^{-1}$  anzugeben ist. Somit beträgt der Einfluß auf die Beweglichkeiten (Faktoren  $g_j$ ) nur etwa 20% des Einflusses auf die Konzentrationen (Faktoren  $f_j$ ); dies rechtfertigt nachträglich unser Vorgehen, den Konzentrationseinfluß an erster Stelle zu behandeln. Wegen des universellen Charakters von (15) liefert die Theorie keine Konzentrationsabhängigkeit von  $\varphi$ .

Tab. 3 enthält einige für AgBr,  $T = 250^\circ + 273^\circ$  und  $\varepsilon = 16,1^8)$  ausgerechnete Zahlenwerte. Auch diese Zahlen, die ja zumindest größenordnungsmäßig zutreffen, zeigen eindringlich den starken Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Fehlstellen im AgBr-Gitter und lassen es wünschenswert erscheinen, die Messungen in das Gebiet noch kleinerer Konzentrationen vorzutreiben. Leider scheitert das vorläufig an der unzureichenden Reinheit des Lösungsmittels. Zufolge Tab. 3 unterliegt sogar schon die Fehlordnung im reinen AgBr im starken Maße der Wechselwirkung, denn hier ist  $\sum x_j = 2x^0$ , also lt. Tab. 1 für  $250^\circ \text{C}$   $\sum x_j = 0,08 \text{ Mol}\%$  zu setzen.

Bei der Anwendung der Theorie auf die Leitfähigkeit der Mischkristalle ist es auf Grund der oben (Abschn. 2) skizzierten Modellvorstellung zunächst naheliegend, für die Ionenstärke die Summe der Konzentrationen der (hier einfachen) Überschubladungen, also wegen (10),  $x_k = 0$

$$\sum x_j = x_{\square} + x_{\square} + y = 2x_{\square} \quad (17)$$

einzusetzen (vgl. aber unten). Hieraus geht hervor, daß, im Gegensatz zu Lösungen von Elektrolyten in dem praktisch undissoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{1}{[\kappa]}$  (16) nicht einfach proportional zur Wurzel aus der Zusatzkonzentration  $y$  ist. Daher ergibt auch die Abweichung der korrigierten  $z$ -Werte von den idealen (1) kein Wurzelgesetz in bezug auf  $y$ .

Eine Parameterdarstellung der Isotherme läßt sich dann leicht angeben: Einsatz von (14) (16) in (12) liefert unter Benutzung von (5):

$$F = e^{(\sqrt{2} - 1)} \quad \text{mit} \quad c = \frac{2 A_f \sqrt{2} x^0}{A (\varepsilon T)^{3/4}} \quad (18)$$

In der nur für  $1 - g_j < 1$  gültigen Näherung (15) ersetzen wir erlaubterweise  $g_j$  durch  $1 + \ln g_j$ , um das experimentell nicht beobachtete Nullwerden von  $g_j$  für höhere Konzentrationen zu vermeiden, und beachten, daß laut Definition (6'')

$$G_{\square} = \frac{u_{\square}}{u_{\square}^0} = \frac{g u_{\square\infty}}{g^0 u_{\square\infty}} = \frac{g}{g^0} = G_{\square} = G,$$

damit wird

$$G = e^{-d(\sqrt{2} - 1)} \quad \text{mit} \quad d = \frac{A_g \sqrt{2} x^0}{A (\varepsilon T)^{3/4}} \quad (19)$$

<sup>8)</sup> Extrapoliert nach A. Eucken u. A. Büchner, Z. physik. Chem. (B) 27, 321 (1934).

So erhalten wir unter Vernachlässigung der Assoziation aus (7'),  $H = 0$  und (6'') die für die Auswertung geeignete Isothermendarstellung

$$z = \frac{1}{1 + \varphi_D} e^{-d(\sqrt{\xi_D} - 1)} \left( \xi_D + \frac{\varphi_D}{\xi_D} e^{(\sqrt{\xi_D} - 1)} \right) \quad (6''')$$

$$y = x_D^0 \left( \xi_D - \frac{1}{\xi_D} e^{(\sqrt{\xi_D} - 1)} \right). \quad (7'')$$

(Index  $D$  zur Unterscheidung gegen die in 1 und 21 berechneten Werte), in der die Unbekannten  $x_D^0, \varphi_D, c, d$  wieder aus der Forderung möglichst guter Wiedergabe der gemessenen  $z$ -Werte zu ermitteln sind. Leider ist aus dem schon angegebenen Grund  $\varphi_D$  nicht mehr einzeln bestimmbar; man ist daher wegen des transzendenten Charakters von (6''') (7'') auf mühsames Probieren angewiesen. Zur Abschätzung der hier in erster Linie interessierenden Wechselwirkungskonstante  $c$  aus dem Experiment kann man z. B. von einem willkürlichen Wert  $c$  ausgehen und der Einfachheit halber für  $d$  den theoretischen Wert  $1/10 c$  einsetzen. Durch Probieren findet man dann aus (6''') denjenigen  $\varphi$ -Wert, der das

experimentell gegebene  $z_m$  liefert, und schließlich das zugehörige  $x_D^0$ . Bei schlechter Wiedergabe der Meßpunkte ist das Verfahren mit einem anderen  $c$ -Wert zu wiederholen.

Tab. 4 enthält die Ergebnisse dieser für 4 Temperaturen durchgeführten Kurvenanalyse auf Grund der Forderung guter Übereinstimmung im  $y$ -Bereich 0/0,22 Mol%. Hierdurch werden die  $c$ -Werte auf etwa  $\pm 10\%$  genau festgelegt. Die zugehörigen Fehl-

Tabelle 4  
Fehlordnungskonstanten  
nach der Elektrolyththeorie

T -273°	c = 10 d	$x_D^0$ Mol%	$\varphi_D$	$\varepsilon^a$	$10^{-7}$ $A_f/A$	$c^{\text{theor.}}$
275	0,9	0,069	6,3	16,4	1,03	1,52
250	0,83	0,034	7,8	16,1	1,23	1,18
225	0,7	0,0154	9,0	15,7	1,38	0,88
200	0,5	0,0070	9,9	15,3	1,30	0,67

ordnungskonzentrationen  $x_D^0$  im reinen Salz unterscheiden sich wiederum nur wenig von den „ideal“ berechneten (Tab. 1), dagegen ist  $\varphi_D$  erheblich größer. Hinsichtlich des festgesetzten Verhältnisses  $d = 1/10 c$  ist die Auswertung nicht kritisch. Z. B. gelingt eine befriedigende Wiedergabe der 250°-Werte auch mit  $c = 0,83, d = 0, \varphi = 10,0$  und  $x_D^0 = 0,035$  Mol%, also unter Vernachlässigung der Bewegungsbehinderung. Die Unsicherheiten des Ansatzes für  $d$  wirken sich also nicht entscheidend aus. Zur getrennten Bestimmung von  $c$  und  $d$  reicht die Meßgenauigkeit bei weitem nicht hin, erst recht nicht zur gleichzeitigen Ermittlung einer etwaigen, durch eine zusätzliche Konstante zu beschreibenden Assoziation. Oberhalb 300° lassen sich wegen des uncharakteristischen Kurvenverlaufs auch für  $c$  keine Angaben mehr machen. Dabei ist nach den Erfahrungen an flüssigen Elektrolyten bei 0,22 Mol% die Gültigkeitsgrenze der Debye-Hückel-Onsager'schen Näherung schon längst überschritten.

Wie Abb. 2, Kurve 4, am Beispiel 250° zeigt, lassen sich die Meßpunkte durch die Gleichungen (6'') (7'') ausgezeichnet und wesentlich besser als durch (6) (7) wiedergeben. Dies gilt sogar noch für höhere Konzentrationen bis etwa 2 Mol%. Erst darüber hinaus steigt die berechnete Isotherme zu steil an und wird schließlich infolge Überbeanspruchung des Ansatzes (14) rückläufig. Besonders bemerkenswert ist, daß die in Tab. 4 lt. (18) aus  $c$  berechneten  $A_f/A$  nur etwa 30% unter dem theoretischen Wert  $1,74 \cdot 10^7$  liegen. Dies darf wohl als experimenteller Beleg dafür gewertet werden, daß die Abweichungen von den Grenzesetzen unendlicher Verdünnung auch hier im Kristall in erster Linie auf elektrostatische Wechselwirkung der Ionen zurückzuführen sind. Es liegt nahe, die noch vorhandene Diskrepanz von 30% auf eine teilweise Assoziation im Sinne von Abschn. 21 zurückzuführen.

Die formale Übertragung der Theorie von Debye, Hückel und Onsager auf Kristallgitter unterliegt naturgemäß schweren Einwänden. Vor allem ist hier

die Außerachtlassung der diskreten Lagemöglichkeiten der Ladungsträger, im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten, zu nennen, ebenso das gleichwertige Eingehen der Konzentration  $y$  der (doch als unbeweglich angenommenen!)  $\text{Cd}^{2+}$  in Gl. (17). Die Schematisierung des ungestörten Grundgitters als eines ungeladenen Mediums der (hier im Vergleich zu anderen Ionengittern relativ großen!) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  mag demgegenüber noch hingehen, da ja im Gegensatz zu flüssigen Ionenphasen (z. B. Salzschnmelzen)<sup>\*)</sup> hier infolge der starren Lage der Gitterionen keine Absättigung der Coulombschen Kräfte der Überschußladungen auf kurze Entfernungen eintreten kann, d. h. die Konzentrationen der Gitterionen gehen nicht in die Ionenstärke (17) ein, da diese nichts zur Ladungswolke beitragen.

Andererseits bietet anscheinend die Theorie von Debye, Hückel und Onsager nach wie vor das einzige Mittel, um über die formalen Ansätze von Abschnitt 22, 23 hinauszukommen, die in ihrer Allgemeinheit keine zahlenmäßige Auswertung der Leitfähigkeitsisothermen gestatten. Zur ersten Orientierung über die elektrostatische Wechselwirkung der Fehlstellen in Kristallgittern war es daher zweckmäßig, auf diese Theorie zurückzugreifen. Ihre Verfeinerung und Abänderung für den vorliegenden Fall muß einer späteren Diskussion vorbehalten bleiben.

## 25) Schlußbemerkung zum Thema „Wechselwirkung der Fehlstellen untereinander“

Die vorstehenden Ausführungen sollten deutlich machen, daß in Ionengittern die Wechselwirkung der Fehlstellen schon im Konzentrationsbereich unter 0,2 Mol% eine erhebliche Rolle spielt und bei der Auswertung und Deutung experimenteller Ergebnisse nicht vernachlässigt werden darf. Die eindeutige quantitative Zerlegung der einzelnen Differenzeffekte gegen die idealen Gesetzmäßigkeiten ist, zumal in Schmelzpunktnähe, auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht möglich. Hier werden mit Erfolg andere, z. B. optische, Untersuchungsmethoden heranzuziehen sein. Die experimentellen Leitfähigkeitsisothermen lassen sich sowohl durch die Annahme einer (konzentrationsabhängigen) Assoziation wie durch die Ladungswolke der Elektrolytheorie beschreiben. Wahrscheinlich wird eine Vereinigung der Elektrolytheorie mit der Assoziationshypothese, d. h. also die gleichzeitige Berücksichtigung der Coulombschen Fernkräfte und der „chemischen“ Nahewirkungskräfte zwischen den Fehlstellen, den tatsächlichen Verhältnissen in Kristallgittern am besten gerecht.

## 3. Individuelle Effekte der Zusatzkationen

Wie die Messungen in I, 33 zeigten, sind die individuellen Eigenschaften der divalenten Zusatzkationen gegenüber ihrem Ladungseffekt nur von geringem Einfluß auf die Leitfähigkeit des Mischkristalls, zumal in dem für die Auswertung hauptsächlich benutzten Bereich  $y < 0,3 \text{ Mol\%}$ . So führte z. B. die entsprechend

<sup>\*)</sup> Diesen Umstand könnte versuchsweise ein Faktor  $\theta < 1$  vor  $y$  in (17) berücksichtigen, entsprechend der Annahme, daß die  $\text{Cd}_2^+$  nur mit einem Bruchteil ihrer Ladung in der Ionenstärke wirken. In (18) (19) (6''') (7'') ist dann  $\sqrt{\epsilon_\square}$  durch  $\sqrt{\epsilon_\square - (1 - \theta) y / 2x^0}$  zu ersetzen; durch eine entsprechende Erhöhung von  $c$  und  $d$  (also Annäherung an den theoretischen Wert!) ließe sich der ursprüngliche Kurvenverlauf wieder herstellen. Auch diese Abschätzung zeigt, in welcher Richtung der Ansatz verbessert werden kann.

<sup>\*)</sup> W. Schottky, H. Ulich u. C. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 286, 287, 441.

1, 21, 24 durchgeführte, hier nicht wiedergegebene Auswertung der Isothermen für  $\text{PbBr}_2$ -Zusatz zu den (innerhalb weniger %) gleichen Werten für  $x^0$ ,  $\varphi$ ,  $H$  und  $c$ .

Theoretisch sind Effekte in der gefundenen Größenordnung durchaus zu erwarten (Einfluß der Gitterdilatation auf Fehlordnungsgrad und Beweglichkeit, individuelle Werte von  $H$ , Korrektur der Elektrolyttheorie<sup>9)</sup> auf endlichen Ionenradius, u. a. m.), doch reicht das experimentelle Material zu einer detaillierten Diskussion noch nicht aus. Einwertige Zusatzionen sind zu diesem Zweck geeigneter, da bei ihnen der Ladungseffekt bei normaler Substitution fortfällt. Hierüber wird eine folgende Arbeit berichten.

#### 4. Energiegrößen

##### 41) Fehlordnungsenergie

Die einfachste statistische Begründung<sup>10)</sup> des Fehlordnungsgleichgewichts (11) für den reinen Kristall geht von der Forderung aus, daß im Gleichgewicht die freie Energie  $F$  pro Mol des Kristalls sich bei Neuentstehung von  $\delta n = N_L \cdot \delta x^0$  ( $N_L$  Loschmidtzahl) Fehlstellenpaaren nicht ändern darf:

$$\delta F = W \delta x^0 - T S \delta x^0 = 0. \quad (20)$$

Hier bedeutet  $W \delta x^0$  die zur Erzeugung von  $\delta n$  Fehlstellenpaaren erforderliche Arbeit,  $S \delta x^0$  die damit verknüpfte Entropiezunahme. Für  $S$  liefert der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ( $x^0 \ll 1$ ):

$$S = R (\ln 2 - 2 \ln x^0), \quad (21)$$

hierbei berücksichtigt das Glied  $\ln 2$  die Tatsache, daß im  $\text{NaCl}$ -Gitter auf  $N$  normale Kationengitterplätze  $2N$  Zwischengitterplätze kommen. Aus (20) (21) folgt

$$x^{02} = 2 \cdot \exp \left( -\frac{W}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{W}{RT} + \ln 2 \right) \quad (22)$$

und somit bei Vernachlässigung der Aktivitäten (vgl. Gl. (11))

$$\ln K_1 = \frac{W}{RT} - \ln 2.$$

Die hieraus als  $R T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{K_1} \right)$  berechnete Fehlordnungsenthalpie ist mit  $W$  identisch.

Zum Vergleich mit dem Experiment benutzen wir die Interpolationsformel

$$x^0 = \exp \left( \frac{-7350}{T} + 6,26 \right) \text{ oder } x^{02} = \exp \left( \frac{-29200}{RT} + 12,52 \right), \quad (23)$$

die die Werte in Tab. 1 im ganzen Temperaturbereich gut wiedergibt. Damit folgt eine praktisch temperaturkonstante Fehlordnungsenthalpie  $W = 29\,200 \text{ cal/Mol} = 1,27 \text{ eVolt}$ ; der Wert ist über 1,4 mal größer als der auf Grund der ersten Auswertung<sup>1) 2)</sup> berechnete.

<sup>10)</sup> Vgl. N. F. Mott u. R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford 1940, S. 27 ff.

Überraschend ist das den theoretischen Wert  $\ln 2$  weit übertreffende konstante Glied 12,52. Zwar führt die von Mott und Gurney<sup>10)</sup> verfeinerte Rechnung zu einem Korrekturfaktor  $\gamma^2 B^2$  in (22), wobei  $\gamma$  die Änderung der Gitterschwingungsfrequenzen in der Nähe der Fehlstellen und  $B$  die Abhängigkeit der Energie  $W$  von der Temperatur infolge thermischer Ausdehnung berücksichtigt. Demnach müßte in unserem Fall etwa  $\gamma B = 370$  betragen, ein theoretisch kaum zu begründender Wert.

Die Berücksichtigung der Ionenwechselwirkung führt auch hier zu einem besseren Verständnis der wirklichen Vorgänge. Multiplizieren wir in (22) links mit  $f^{\circ 2}$ , so kommt dies einer Verkleinerung von  $W$  um  $-2RT' \ln f^{\circ}$  gleich. Dies ist aber gerade der Betrag, um den sich in (20) die innere Energie verkleinert; wenn man die neu entstandenen Fehlstellenpaare auf den Betrag ihrer Überschußladungen aufgeladen denkt, also die Wechselwirkungskräfte berücksichtigt<sup>11)</sup>. Die Konstante in (23) verkleinert sich damit um den Betrag  $-2 \ln f^{\circ}$ .

Legen wir die Werte der Tab. 4 zugrunde, so ergibt sich mit  $f^{\circ 2} = e^{-e}$  für den Bereich  $200^{\circ}/275^{\circ}$  die Interpolationsformel

$$e^{-e} \cdot x_D^{\circ 2} = \exp \left( \frac{-28500}{RT} + 10,58 \right), \quad (24)$$

bzw. wenn man in (18) den vollen theoretischen Wert  $A_f/A = 1,74 \cdot 10^7$  einsetzt:

$$e^{-e} \cdot x_D^{\circ 2} = \exp \left( \frac{-25900}{RT} + 7,76 \right), \quad (25)$$

also zugleich eine Abnahme von  $W$  mit steigender Wechselwirkung. Im letzteren Fall würde  $\gamma B = 34$  ein wesentlich plausiblerer Wert.

Diese Abschätzungen haben nur vorläufigen Charakter, da zuverlässige  $f^{\circ}$ - und  $x_D^{\circ}$ -Werte für einen größeren Temperaturbereich fehlen. Sie zeigen aber deutlich den großen Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung der Fehlstellen auch im reinen AgBr.

#### 42) Assoziationsenergie

Auch das Assoziationsgleichgewicht (13) läßt sich, wenigstens für verschwindende Wechselwirkung ( $F = 1$ ), in analoger Weise statistisch ableiten. Das Resultat dieser einfachen Rechnung lautet

$$\ln K_2 = \frac{W_a}{RT} - \ln 12, \quad (26)$$

wo  $W_a$  die zur Zerlegung eines Mols  $[\text{Cd}_G^+ \text{Ag}_{\square}']$ -Komplexe in freie  $\text{Cd}_G^+$  und freie  $\text{Ag}_{\square}'$  benötigte Energie bedeutet, also die „Dissoziationsarbeit“. Das Glied  $\ln 12$  entspricht den 12 statistisch gleichwertigen Anordnungsmöglichkeiten einer  $\text{Ag}_{\square}'$  in der Nachbarschaft eines  $\text{Cd}_G^+$ . Sehen wir die Werte Tab. 2 im Bereich  $200^{\circ}/250^{\circ}$  als einigermaßen gesichert an, so ergibt sich als Mittelwert  $W_a = 8500$  cal/Mol, also eine halbe Größenordnung weniger als die Fehlordenungsenergie.

#### 43) Schwellenenergie

Aus  $x^{\circ}$ ,  $\varphi$  und der Leitfähigkeit  $\kappa^{\circ}$  des reinen Salzes folgen nach Gl.<sup>1)</sup> (15) die Beweglichkeiten der Fehlstellen in AgBr. (Tab. 5.) Interpoliert man wieder

<sup>11)</sup> A. Eucken, l. c. S. 1033.

mit einer Exponentialformel

$$u = \text{const.} \exp \left( -\frac{U}{RT} \right), \quad (27)$$

so hat  $U$  die Bedeutung der Schwellenenergie pro Mol, d. h. der thermisch aufzubringenden Aktivierungsenergie für einen Elementarschritt bei der Fehlstellenwanderung. Tab. 5 liefert die Mittelwerte

$$U_{\bigcirc} = 3410 \text{ cal/Mol}, \quad U_{\square} = 8310 \text{ cal/Mol}.$$

Tabelle 5  
Beweglichkeiten  
in  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$   
aus Tab. 1 berechnet  
(ohne Wechselwirkungskorrektur)

T - 273°	$u_{\bigcirc}$	$u_{\square}$
350	3,93	1,96
325	3,37	1,58
300	2,91	1,17
275	2,70	0,91
250	2,37	0,64
225	1,96	0,41
200	1,58	0,249
175	1,39	0,191

Tabelle 6  
Beweglichkeiten in  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$   
aus Tab. 4 berechnet  
(mit Korrektur nach Abschn. 24)

T - 273°	$u_{\bigcirc\infty}$	$u_{\square\infty}$	$u_{\bigcirc\infty}^{\text{th}}$	$u_{\square\infty}^{\text{th}}$
275	3,84	0,610	4,08	0,649
250	3,32	0,423	3,44	0,438
225	3,02	0,335	3,08	0,342
200	2,64	0,268	2,68	0,272

Die Schwelle für die Leerstellenwanderung ist also mehr als doppelt so hoch wie für die  $\text{Ag}_{\bigcirc}^+$ -Wanderung. In Abschn. 5 kommen wir auf dies Ergebnis nochmals zurück.

Erhebliche Änderungen bringt auch hier wieder die Berücksichtigung der Fehlstellenwechselwirkung mit sich. In Tab. 6 sind die aus Tab. 4 mittels <sup>1)</sup> (15) berechneten Beweglichkeiten im reinen Salz gemäß (15) (16) (19) durch Division mit  $g^0 = e^{-d}$  auf unendliche Verdünnung reduziert, und zwar sowohl für den experimentell gefundenen wie für den theoretischen (th) Wert von  $d = \frac{1}{10} c$ . Für  $u_{\bigcirc\infty}$  ergeben sich durchweg größere, für  $u_{\square\infty}$  kleinere Werte als bei idealer Rechnung. Die Schwellenenergien werden kleiner:

$$U_{\bigcirc} = 2580 \text{ cal/Mol} \quad U_{\square}^1 = 5460 \text{ cal/Mol}$$

$$\text{bzw.} \quad U_{\bigcirc}^{\text{th}} = 2780 \text{ „ „} \quad U_{\square}^{\text{th}} = 5710 \text{ „ „}.$$

## 5. Zum Mechanismus der Ionenwanderung

In diesem Abschnitt werden die räumlichen Wanderungsvorgänge im  $\text{AgBr}$ -Gitter unter Berücksichtigung der Gittergeometrie und der wahren Raumerfüllung der Ionen erörtert. Gewisse Unterschiede gegenüber der sonst vielfach üblichen allzu schematischen Betrachtungsweise in der 100-Netzebene können für die Bedeutung der experimentellen Befunde wichtig werden. Gerade im vorliegenden Fall führt die Modellbetrachtung zu einer einfachen Deutung für die unerwartete Tatsache, daß die  $\text{Ag}_{\bigcirc}^+$  im  $\text{AgBr}$ -Gitter viel beweglicher sind als die  $\text{Ag}_{\square}^+$ . Abb. 4 zeigt unter Benutzung der konventionellen Ionenradien die tatsächlichen Größenverhältnisse und die Anordnung der Gitterplätze im  $\text{AgBr}$ -Gitter unter Vernachlässigung lokaler durch die Störstellen bedingter Defor-



mationen. Jeder Kationengitterplatz ( $G$ ) ist von 8 Zwischengitterplätzen ( $O$ ) im Würfel, jeder  $O$  von 4  $G$  im Tetraeder umgeben.

Um zu einer ungefähren Abschätzung der Energieverhältnisse zu gelangen, schematisieren wir wie in Abschn. 24 das gesamte ungestörte AgBr-Gitter durch ein Quasikontinuum, dessen Dielektrizitätskonstante (16,1 für 250°) die Polarisation des Gitters im elektrischen Feld in grober Näherung wiedergibt. Jede Störstelle ersetzen wir durch die ihr äquivalente Überschußladung, also  $Ag_{\square}^+$  und  $Cd_{\square}^+$  durch  $+e$ ,  $Ag_{\square}^-$  durch  $-e$ . Tab. 7 enthält einige für diesen Fall berechnete Coulombenergien  $e^2/4\pi\epsilon_0 na = L/na$  zweier Elementarladungen im Abstand  $na$  ( $a_{250^\circ} = 5,825 \text{ \AA}$  Gitterkonstante). Diese

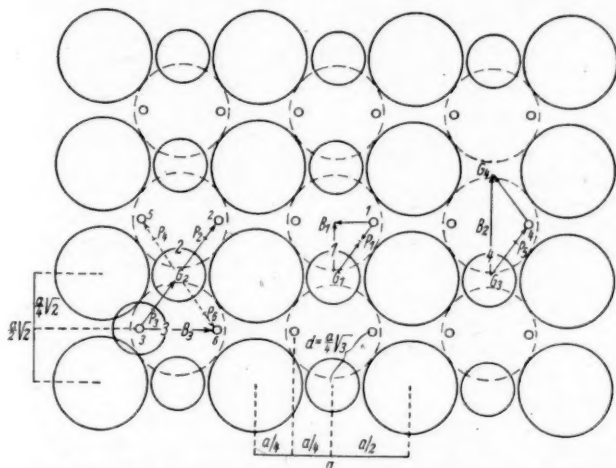


Abb. 4. 110-Netzebene von AgBr. Mitte: Ungestörtes Gitter,  $a$  Gitterkonstante; links:  $Ag_{\square}^+$ -Wanderung; rechts:  $Ag_{\square}^-$ -Wanderung; große Kreise: Br-Ionen, gestrichelt

in  $\frac{a}{4}\sqrt{2}$  Abstand ober- und unterhalb der Zeichenebene gelegen; mittlere Kreise: Ag-Ionen, mit großen Ziffern 1, 2 ... bezeichnet; kleine Kreise: Zwischengitterplätze, mit kleinen Ziffern 1, 2 ... bezeichnet, entsprechend  $O_1, O_2 \dots$  im Text. Der Übersichtslichkeit halber wurden die konventionellen Ionenradien in der Zeichnung um 10% verkleinert

Energien erreichen also bei größerer Annäherung erhebliche Werte und übertreffen bereits unterhalb  $n = 3$  die thermische Energie  $\frac{3}{2} kT = 1560 \text{ cal/Mol}$ .

In Tab. 7 entspricht die vorletzte Spalte der Energie zweier Störstellen, z. B.  $Cd_{\square}^+$  und  $Ag_{\square}^-$  auf benachbarten  $G$ , also der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um sie von dieser Lage ausgehend unendlich weit auseinander zu bringen. Dieser Betrag hat die Größenordnung der Assoziationsenergie  $W_a$  (Abschn. 42). Die zahlenmäßige Diskrepanz dürfte im wesentlichen auf den Vernachlässigungen der Rechnung (Bornsche Abstoßungskraft und Gitterdeformation) beruhen.

Tabelle 7  
Coulombenergien zweier Elementarladungen in Abstand  $na$

$n$	5	4	3	2	1	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$	$\frac{1}{4}\sqrt{3}$
$L/na$	0,031 710	0,038 890	0,051 1180	0,077 1770	0,154 3550	0,217 5000	0,355 eV 8200 cal/Mol

Nach Abschätzung dieser Coulombenergien gehen wir zur Besprechung der einzelnen Wanderungsmechanismen und ihrer Schwellenenergien über. In Abb. 4 ist links die Wanderung eines  $\text{Ag}'_{\circ}$ , rechts die einer  $\text{Ag}'_{\square}$  im sonst ungestörten Gitter dargestellt. Die Netzebene 110 hat den Vorteil, daß alle möglichen Elementarschritte sich durch bloße Symmetrieeoperationen in die Zeichenebene verlegen lassen. Wir beschränken uns dabei ausdrücklich auf geringe Fehlordnung, d. h. die Fehlstellen sollen jeweils mehrere Gitterkonstanten voneinander entfernt sein. Die Forderung möglichst geringer lokaler Gitterzerstörung bei einem Elementarschritt, die in genügendem Abstand vom Schmelzpunkt sicher zu erheben ist (in Schmelzpunktsnähe sind andersartige, durch lokales Aufschmelzen bedingte Platzwechselvorgänge nicht ausgeschlossen), liefert die folgenden z. T. schon in <sup>2)</sup> erwähnten 4 Typen:

a) „Direkte  $\text{Ag}'_{\circ}$ -Wanderung“, z. B.  $3 \circ_3 \rightarrow B_3 \rightarrow \circ_6$ . Hierbei ist von einem  $\circ$  aus der hohe Potentialberg  $B_3$  zu überwinden, der dem Auseinanderdrücken zweier benachbarter Br-Ionen beiderseits der Zeichenebene entspricht.

b) „Direkte  $\text{Ag}'_{\square}$ -Wanderung“, z. B.  $4 G_3 \rightarrow B_2 \rightarrow G_4$ , wobei also die Lücke entgegengesetzt von  $G_4$  nach  $G_3$  wandert und der von einem  $G$  aus noch höhere Potentialberg  $B_2$  zu überwinden ist.

c) „Gekoppelte  $\text{Ag}'_{\circ}$ -Wanderung“, z. B.  $2 G_2 \rightarrow \circ_2$ ,  $3 \circ_3 \rightarrow G_2$ . Die Wanderung geschieht hier durch sukzessives „Weiterdrängeln“ eines benachbarten  $\text{Ag}_G$ , das seinerseits auf einen anderen  $\circ$  springt. Hier sind also zwei Elementarschritte gekoppelt; bei jedem von ihnen muß ein „Paß“ ( $P$ ), d. h. ein Durchgang zwischen 3 ineinander berührende Br überwinden werden (im Beispiel  $P_2$  und  $P_3$ ), der die Strecke  $\overline{OG} = \frac{a}{4}\sqrt{3}$

im Verhältnis 1:2 teilt.

d) „Gekoppelte  $\text{Ag}'_{\square}$ -Wanderung“, z. B.  $4 G_3 \rightarrow \circ_4 \rightarrow G_4$ ; ein der  $\text{Ag}'_{\square}$  benachbartes  $\text{Ag}_G$  füllt über einen  $\circ$  unter Überwindung von zwei Pässen  $P$  die Lücke aus. Auch hier sind wieder zwei Schritte gekoppelt. Entscheidend ist dabei wie im Falle c) jeweils die Höhe der zuerst, also von  $G$  ( $G_2$  bzw.  $G_3$ ) aus, zu überwindenden Schwelle ( $P_2$  bzw.  $P_3$ ).

Vermutlich sind bei den gekoppelten Prozessen c) und d) die Schwellen wesentlich niedriger als bei den direkten a) und b). Quantitative Aussagen darüber würden genaue Berechnungen unter Berücksichtigung der Gitterdeformationen voraussetzen<sup>12)</sup>.

Mit relativ einfachen Mitteln läßt sich das Beweglichkeitsverhältnis  $\varphi = u_{\circ}/u_{\square}$  abschätzen. Wir definieren zunächst im Gedankenversuch (Abb. 4, Mitte, völlig intaktes Gitter) durch Anheben des Kations 1 von seinem  $G_1$  auf den benachbarten Paß  $P_1$ , den benachbarten  $\circ_1$  und den benachbarten Berg  $B_1$  die (positiven) Energiebeträge  $U_{GP}$ ,  $U_{G\circ} = U_{GP} - U_{\circ P}$ ,  $U_{GB}$  und  $U_{\circ B}$ ; diese sind durch die Beziehung

$$U_{GB} = U_{GP} - U_{\circ P} + U_{\circ B} \quad (28)$$

verknüpft. Ferner gilt

$$W = U_{G\circ} + 0,355 \text{ eV} = U_{GP} - U_{\circ P} + 0,355 \text{ eV}; \quad (29)$$

denn wenn ich das betrachtete Kation 1 erst von  $G_1$  über  $P_1$  nach  $\circ_1$  (Aufwand  $U_{G\circ}$ ) und dann ins Unendliche (Überwindung der elektrostatischen Rückanziehung, Tab. 7 letzte Spalte) bringe, muß ich insgesamt die Fehlorderungsenergie  $W$  aufwenden, da hierbei ein Fehlstellenpaar entsteht.

Von diesem Gedankenexperiment unterscheiden sich die realen Wanderungsprozesse a, b, c, d lediglich dadurch, daß in der Umgebung des betrachteten wandernden  $\text{Ag}'$  alle  $G$  besetzt (Fälle a, c) bzw. zwei davon unbesetzt (Fälle b, d) sind. In der hier als gültig angesehenen Näherung erhalten wir also die wirklichen Schwellenenergien, wenn wir zu den genannten Beträgen  $U_{\circ B}$ ,  $U_{GB}$ ,  $U_{\circ P}$ ,  $U_{GP}$  die entsprechenden Arbeiten im Coulombfeld der gegenüber dem Gedankenversuch zusätzlich vorhandenen Ladungen addieren,

<sup>12)</sup> Vgl. für Alkalihalogenide W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem. (B) **32**, 1 (1936); N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938); G. J. Dienes, J. chem. Physics **16**, 620 (1948). Auf Silberhalogenide lassen sich die Rechnungen wegen der erheblichen homöopolaren Bindungsanteile nicht ohne weiteres übertragen.

Auf diese Weise ergeben sich die Schwellenenergien in den Fällen

$$a) U_{\square \text{ dir}} = U_{\square B} + L \left( \frac{1}{B_3 G_2} - \frac{1}{G_3 G_2} \right) = U_{\square B} + \frac{L}{a} \left( \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{\sqrt{3}} \right) = U_{\square B} + \frac{L}{a} \cdot 0,518.$$

$$b) U_{\square \text{ dir}} = U_{\square B} + L \left( \frac{-1}{G_4 B_2} + \frac{1}{G_4 G_3} \right) = U_{\square B} + \frac{L}{a} \left( \frac{-4}{\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{2}} \right) = U_{\square B} - \frac{L}{a} \cdot 1,414.$$

c) Hier sind 3 energetisch ungleichwertige Fälle zu unterscheiden:

$$\text{I. } 2 G_2 \rightarrow \square_2 : U_{\square \text{ gek}} = U_{\square P} + L \left( \frac{1}{\square_3 P_2} - \frac{1}{\square_3 G_2} \right) = U_{\square P} - \frac{L}{a} \cdot 0,924,$$

$$\text{II. } 2 G_2 \rightarrow \square_5 : U_{\square \text{ gek}} = U_{\square P} + L \left( \frac{1}{\square_3 P_4} - \frac{1}{\square_3 G_2} \right) = U_{\square P} - \frac{L}{a} \cdot 0,628,$$

$$\text{III. } 2 G_2 \rightarrow \square_6 : U_{\square \text{ gek}} = U_{\square P} + L \left( \frac{1}{\square_3 P_6} - \frac{1}{\square_3 G_2} \right) = U_{\square P}.$$

Gegenüber dem im Gedankenversuch vorliegenden Elementarakt der Fehlordnung ist also die Schwelle  $U_{\square P}$  im Fall I und II durch erhebliche Beträge von elektrostatischer Abstoßungsenergie erniedrigt. Fall II und III kommt als energetisch ungünstig gegenüber I kaum in Betracht, da die zugehörigen Schwellendifferenzen um ein Mehrfaches höher sind als die thermische Energie.

$$d) U_{\square \text{ gek}} = U_{\square P} + L \left( \frac{-1}{G_4 P_5} + \frac{1}{G_4 G_3} \right) = U_{\square P} + \frac{L}{a} \left( -2 + \frac{2}{\sqrt{2}} \right) = U_{\square P} - \frac{L}{a} \cdot 0,586.$$

Die Schwellenerniedrigung durch elektrostatische Anziehung ist demnach kleiner, als bei der gekoppelten  $\text{Ag}^+$ -Wanderung (c I und II).

Nun hängt jede Teilbeweglichkeit von ihrer Schwellenenergie  $U$  in der Form (27) ab, wo der Faktor const. von der Größenordnung der Schwingungsfrequenz ist und u. a. die statistische Häufigkeit des betreffenden Übergangs enthält<sup>13)</sup>, aber jedenfalls nur schwach temperaturabhängig ist. Über den Anteil des direkten bzw. gekoppelten Mechanismus am Gesamttransport läßt sich zunächst nichts aussagen. In beiden Fällen lassen jedoch die Quotienten  $u_{\square}/u_{\square}$ , also wegen (28) (29)

$$\varphi_{\text{dir}} = \text{const.} \exp \left( \frac{W - 0,355 - L/a \cdot 1,932}{k T/e} \right) = \text{const.} \exp \left( \frac{11000}{R T} \right)$$

bzw.

$$\varphi_{\text{gek}} = \text{const.} \exp \left( \frac{L/a \cdot 0,338}{k T/e} \right) = \text{const.} \exp \left( \frac{12000}{R T} \right)$$

(const. von der Größenordnung 1,  $W = 1,13$  eVolt) einen Schluß auf die Temperaturabhängigkeit von  $\varphi$ : In  $\varphi$  sollte linear mit  $1/T$  zunehmen, bei genügend tiefen Temperaturen sollte der Stromtransport praktisch allein durch die  $\text{Ag}^+$  erfolgen. Genau das gleiche hatten die Messungen in I, Abschn. 3 ergeben. Die zahlenmäßige Übereinstimmung läßt allerdings zu wünschen übrig. Z. B. kommt der Unterschied der Schwellen von  $u_{\square}$  und  $u_{\square}$  gegenüber den experimentellen Werten in Abschn. 43 zu groß heraus. Das ist auf Grund der groben Vernachlässigungen nicht verwunderlich. Deshalb sei auf die ausführliche Wiedergabe der Rechnung (Berücksichtigung aller möglichen Elementarschritte nach Maßgabe ihrer Schwellenerniedrigung und ihres Beitrags zum Ladungstransport) verzichtet. Diese primitive Modellbetrachtung sollte ja lediglich zeigen, wie das zunächst überraschende<sup>14)</sup> Überwiegen des Anteils der Zwischengitterionen am Ladungstransport zustande kommt.

<sup>13)</sup> N. F. Mott u. R. W. Gurney, l. c. S. 42; R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **37**, 590 (1941); **38**, 78 (1941).

<sup>14)</sup> N. F. Mott u. R. W. Gurney, l. c. S. 45.

## 6. Mitbeteiligung des Schottkyschen Fehlordnungstyps

Der eingangs vorausgesetzte Fehlordnungstyp nach Frenkel ist für  $\text{AgBr}$  experimentell noch nicht völlig gesichert; auf die Möglichkeit der Bildung von Anionenlücken, zumal in Schmelzpunktsnähe, wurde bereits hingewiesen. Der Ansatz läßt sich ohne Schwierigkeit auf diesen Fall verallgemeinern. Das Ergebnis der hier nicht wiedergegebenen Rechnung lautet zusammengefaßt: Der Übergang von Frenkelscher zu gemischter Fehlordnung bedeutet ja, daß die Anzahl der  $\text{Ag}'_{\square}$  auf einen Bruchteil  $\eta$  abnimmt; den Rest  $1 - \eta$  ersetzen Bromlücken  $\text{Br}_{\square}$  unter Neubildung von  $\text{AgBr}$ -Molekülen an der Kristalloberfläche. Hierbei hängt  $\eta$  lediglich von den Massenwirkungskonstanten, nicht aber von  $y$  ab. Bei (schon aus sterischen Gründen gerechtfertigter) Vernachlässigung der  $\text{Br}_{\square}$ -Beweglichkeit ändert sich also bei diesem Übergang die Leitfähigkeit überhaupt nicht, wenn man gleichzeitig die Beweglichkeit der restlichen  $\text{Ag}'_{\square}$  entsprechend ( $1/\eta$  mal) erhöht denkt. Bei gemischter Fehlordnung können also die Auswertemethoden (Abs. 1 und 2) beibehalten werden; es resultieren dann in Tab. 1, 2, 4, 5, 6  $1/\eta$  mal kleinere Werte  $x_{\square}^0$  und  $1/\eta$  mal größere Werte für  $\varphi$  und  $u_{\square}$ , während die anderen Konstanten sich nicht ändern.

Daher ist aus Leitfähigkeitsmessungen kein Schluß auf  $\eta$  möglich; für  $\eta < 1$  (überwiegende Schottky-Fehlordnung) resultieren allerdings sehr hohe, modellmäßig kaum verständliche  $\text{Ag}'_{\square}$ -Beweglichkeiten. Ein (wenn auch kleiner) Anteil Frenkelscher Fehlordnung bleibt also zur Deutung des Isothermen-Minimums notwendig. Gegen reine Schottky-Fehlordnung ( $\text{Ag}'_{\square}$ ,  $\text{Br}_{\square}$ ) mit beweglichen  $\text{Br}_{\square}$  sprechen u. a. die an  $\text{AgBr}$  bis  $300^{\circ}$  durchgeführten Überführungsmessungen Tubandt's.

Herrn Prof. Stasiw danke ich herzlich für zahlreiche anregende Diskussionen.

Dresden, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zweigstelle Dresden.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. 3. 1949.)

# Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen. I

Von Max Kohler

(Mit 2 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Auf Grund allgemeiner elektronentheoretischer Überlegungen wird gezeigt, daß das Verhalten zweiwertiger Metalle im sehr starken magnetischen Querfeld einheitlich ist. Ohne spezielle Annahmen über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter, die Eigenwertverteilung der Elektronen oder die Kristallstruktur machen zu müssen, wird abgeleitet, daß der elektrische Widerstand im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes proportional zum Quadrat des Magnetfeldes zunimmt. Danach werden diese Metalle bei Extrapolation auf  $H = \infty$  zu Isolatoren. Wesentlich für die Ableitung dieses allgemeinen Ergebnisses sind folgende Annahmen: 1. Die Zahl der Löcher im 1. Energieband ist genau gleich der Zahl der Elektronen im 2. Band, 2. nicht zu starke Überlappung der beiden Energiebänder, 3. vollständige Entartung des Elektronengases.

Der Ableitung nach ist das Ergebnis eines der allgemeinsten der modernen Leitfähigkeitstheorie der Metalle. In der Übereinstimmung mit dem experimentellen Verhalten eines der beiden Justischen Leitfähigkeitstypen hat man einen schönen Erfolg der Elektronentheorie der Metalle zu sehen. Anschaulich kommt das Verhalten dieser Metalle im Magnetfeld dadurch zustande, daß die Hallfeldstärke klein wird und daher ihren leitfähigkeitsvermehrenden Einfluß nicht mehr hat.

## Einleitung

Einer der großen Erfolge der wellenmechanisch verfeinerten Elektronentheorie der Metalle war die Deutung des sog. anomalen Hall-Effektes, der im Rahmen einer klassischen Elektronentheorie völlig unverständlich blieb. Dieser Effekt erscheint im Rahmen der modernen Theorie als ein typischer Bindungseffekt der Elektronen an das Kristallgitter und tritt daher nur in mehrwertigen Metallen auf, wo der Bindungseinfluß am stärksten ist. Die einwertigen Metalle dagegen (speziell die Alkalimetalle) gelten als angenäherte Vertreter der freien Elektronengasvorstellung, in denen der Halleffekt normales Vorzeichen hat. Einen ähnlichen Fortschritt brachte nun die Quantentheorie der Metalle auch auf dem Gebiete der elektrischen Widerstandsänderung im Magnetfeld, wo die Sommerfeldsche Theorie des freien Elektronengases in 1. Näherung (d. h. bei Annahme einer Kastenverteilung der Elektronen) den Wert Null für die Widerstandsänderung lieferte. Auf Grund der wellenmechanisch verfeinerten Theorie konnte jedoch Peierls<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> R. Peierls, Leipziger Vorträge 1930, S. 76.

zeigen, daß die Widerstandsänderung eine Folge der Bindung der Elektronen an das Kristallgitter ist. Als besonders erschwerend für die Theorie erwies sich die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Anisotropie der Energieflächen im  $\mathfrak{K}$ -Raum ( $\mathfrak{K}$  = Ausbreitungsvektor der Elektronenzustände). Die magnetische Widerstandsänderung erweist sich als typischer Bindungseffekt der Elektronen an das Gitter als besonders geeignet zum Studium dieser Bindungsverhältnisse. Nach Peierls sollte der elektrische Widerstand im starken magnetischen Quersfeld einen von der Stärke des Magnetfeldes unabhängigen Sättigungswert zeigen, dessen Verhältnis zum feldfreien Widerstand von der Anisotropie der Energieflächen abhängt. Falls man nicht extremste Anisotropieverhältnisse dieser Energieflächen annehmen will, sollte obiges Verhältnis keine zu großen Werte annehmen können. Diese Folgerung der Theorie schien durch die Beobachtungen von Kapitza<sup>2)</sup> an den normalen Metallen nicht bestätigt, der in höheren Feldern immer noch ein beschleunigtes Ansteigen des elektrischen Widerstandes mit dem Magnetfeld (etwa einen linearen) fand. Im Jahre 1933 untersuchten Nordheim und Blochinzev<sup>3)</sup> an Hand eines sehr speziellen Modells eines zweiwertigen Metalles (kub. einfaches Gitter) die Widerstandsänderung und fanden entgegen der Erwartung von Peierls keinen Sättigungswert des elektrischen Widerstandes im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes, sondern Proportionalität zu  $H^2$  ( $H$  = Magnetfeld). Erst 1936 und 1937 fanden Justi u. Scheffers<sup>4)</sup> und Milner<sup>5)</sup> an W und Cd Metalle, die in hohen Feldern eine angenäherte Proportionalität des elektrischen Widerstandes zum Quadrat des Magnetfeldes zeigen. An Hand eines allgemeineren Modells konnte dann theoretisch gezeigt werden<sup>6)</sup>, daß ein solches Verhalten im starken Magnetfeld nicht an das spezielle Modell von Nordheim und Blochinzev gebunden zu sein scheint, sondern allgemeiner an das Zweibänder-Modell geknüpft ist. Diese Auffassung wurde später durch umfangreiche Untersuchungen von Justi und Mitarbeiter weitgehend bestätigt. Es fanden sich im wesentlichen zwei Leitfähigkeitstypen. Während der erste Typ etwa dem von Peierls erwarteten Verhalten entspricht (einwertige Metalle z. B.), zeigte die andere Gruppe von Metallen im starken Magnetfeld angenäherte Proportionalität des Widerstandes zu  $H^2$  und außerdem hohen Wert der relativen Widerstandsänderung. Zu dieser Gruppe von Metallen gehören besonders die zweiwertigen Metalle, von denen untersucht sind: Zn, Cd, Be, Ba. Das Zweibändermodell ist in der Zwischenzeit verschiedentlich behandelt worden. Besondere Beachtung verdient eine neuere Arbeit von Sondheimer und Wilson<sup>7)</sup>, in der die Voraussetzung einer Stoßzeit der Elektronen vermieden ist. Hinsichtlich der Eigenwertverteilung wird allerdings die einfachste mögliche eingeführt, indem die Energieflächen in jedem Band kugelförmig sein sollen. Diese Untersuchung bestätigt die Ergebnisse der folgenden Untersuchung. Es zeigt sich nämlich, daß das obige Verhalten der zweiwertigen Metalle nicht an spezielle Annahmen über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter oder über die Eigenwertverteilung der Elektronen gebunden ist, sondern eine allgemeine Eigenschaft des Zweibänder-Modells ist, wenn nur die Zahl der

<sup>2)</sup> P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123**, 292 (1929).

<sup>3)</sup> D. Blochinzev u. L. Nordheim, Z. Physik **84**, 168 (1933).

<sup>4)</sup> E. Justi, „Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus“, Göttingen 1948, S. 62ff.

<sup>5)</sup> C. J. Milner, Proc. Roy. Soc. London **160**, 207 (1937).

<sup>6)</sup> M. Kohler, Physik. Z. **39**, 9 (1938).

<sup>7)</sup> E. H. Sondheimer u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **190**, 435 (1947).



Löcher in einem Band genau gleich der Zahl der Elektronen im anderen Band ist. Das Verhalten der zweiwertigen Metalle hängt aufs engste mit der Defektelektronenleitung auf, und hat demnach dieselben Wurzeln wie der anomale Halleffekt.

### § 1. Zweiwertiges Metall im transversalen Magnetfeld

Die allgemeine statistische Fundamentalgleichung lautet:

$$\frac{e}{h} (\mathfrak{F}, \text{grad}_{\mathfrak{R}} E) \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e}{h^2 c} (\mathfrak{H} [\text{grad}_{\mathfrak{R}} f, \text{grad}_{\mathfrak{R}} E]) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}}, \quad (1)$$

Darin ist  $e$  die Elementarladung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  die Plancksche Konstante,  $f$  die Verteilungsfunktion der Elektronen,  $f_0$  die ungestörte Fermi-Verteilung,  $v = \frac{1}{h} \text{grad}_{\mathfrak{R}} E$  die Geschwindigkeit der Elektronen mit dem Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{R}$  und der Energie  $E$ , wobei die Operation  $\text{grad}$  die Gradientbildung im  $\mathfrak{R}$ -Raum bedeutet. Auf der rechten Seite von (1) steht die Änderungsgeschwindigkeit der Verteilungsfunktion durch den Einfluß der Stöße der Elektronen gegen das Gitter. Der Vektor  $\mathfrak{F}$  ist das elektrische Feld und  $\mathfrak{H}$  das äußere Magnetfeld, das die Richtung der  $z$ -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems haben möge, und das elektrische Feld die  $x$ -Richtung. Die Orientierung des Koordinatensystems gegenüber den Kristallachsen bleibe vorläufig willkürlich.

Die allgemeine Lösung von (1) bei beliebiger Eigenwertverteilung (d. h. bei beliebiger Abhängigkeit der Energie  $E$  von den Komponenten des Ausbreitungsvektors) ist ein verwickeltes Problem. Wir wollen im folgenden nur den Spezialfall betrachten, wo das Magnetfeld so stark sei, daß man in (1) in 1. Näherung den Einfluß der Stöße der Elektronen mit dem Gitter vernachlässigen kann. Der stationäre Zustand stellt sich in diesem Fall unter dem gemeinsamen Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes her. In nächster Näherung setzt man nun auf der rechten Seite die gefundene Verteilungsfunktion 1. Näherung ein usw. Man hat so ein Näherungsverfahren, das auf eine Potenzreihenentwicklung nach steigenden Potenzen von  $1/H$  hinausläuft.

Die allgemeine Lösung der Gleichung (1) bei verschwindender rechter Seite läßt sich sofort angeben. Nach Peierls<sup>8)</sup> ist:

$$f_1 - f_0 = \frac{h c}{H} \cdot \mathfrak{F}_x \cdot \mathfrak{R}_y \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (2)$$

Die zugehörige Dichte des elektrischen Stromes wird nun:

$$J_x^{(1)} = \frac{e}{h} \int (f_1 - f_0) \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_x} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}} = \frac{e c}{H} \cdot \mathfrak{F}_x \cdot \int \mathfrak{R}_y \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_x} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}}$$

$$J_y^{(1)} = \frac{e c}{H} \cdot \mathfrak{F}_x \cdot \int \mathfrak{R}_y \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_y} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}} \quad (d\tau_{\mathfrak{R}} = 2 \times \text{Volumelement im } \mathfrak{R}\text{-Raum})$$

$$J_z^{(1)} = \frac{e c}{H} \cdot \mathfrak{F}_x \cdot \int \mathfrak{R}_y \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_z} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}}.$$

<sup>8)</sup> R. Peierls, Ann. Physik 10, 97 (1931).

Nun bilden die Größen

$$t_{pq} = \int \mathfrak{R}_p \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_q} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}} \quad (p, q = x, y, z) \quad (3)$$

die Komponenten eines Tensors 2. Ranges gegenüber Drehungen des Koordinatensystems. Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall kubischer Kristallsymmetrie. Hier ist:  $t_{pq} = 0$  mit  $p \neq q$  und  $t_{xx} = t_{yy} = t_{zz}$ . In diesem Spezialfall ist also:

$$J_x^{(1)} = J_z^{(1)} = 0; \quad J_y^{(1)} = \frac{ec}{h} \cdot F_x \int \mathfrak{R}_y \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_y} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (4)$$

Die höheren Näherungswerte für die Komponenten der elektrischen Stromdichte mögen durch einen oberen Index gekennzeichnet sein. Nun ist die elektrische Leitfähigkeit in invarianter Weise definiert durch das Verhältnis der elektrischen Stromdichte zur Komponente des elektrischen Feldes in Stromrichtung, also durch:

$$\sigma_H = \frac{(J_x^{(2)} + J_x^{(3)} + \dots)^2 + (J_y^{(1)} + J_y^{(2)} + \dots)^2 + (J_z^{(2)} + J_z^{(3)} + \dots)^2}{\mathfrak{F}_x (J_x^{(2)} + J_x^{(3)} + \dots)} \quad (5)$$

Das größte Glied im Zähler von (5) ist  $J_y^{(1)2}$ . Es ist proportional zu  $1/H^2$ , alle übrigen Glieder sind von höherer Ordnung in  $1/H$ . Im Nenner ist das Glied höchster Ordnung  $J_x^{(2)}$  von der Ordnung  $1/H^2$ . Durch Quotientenbildung erhält man einen von  $H$  unabhängigen Wert. Diese Folgerung entspricht Peierls Ergebnis, wonach man im starken Magnetfeld Sättigung erhält. Es kann aber eine Ausnahme von dieser Regel auftreten, nämlich dann, wenn  $J_y^{(1)}$  gleich Null wird. Wenn dies möglich ist, so ist das führende Glied im Zähler jetzt von der 4. Ordnung in  $1/H$ . Der Nenner bleibt von derselben Ordnung wie bisher. Daher wird das Verhältnis proportional zu  $1/H^2$ , d. h. die Leitfähigkeit wird im Magnetfeld umgekehrt proportional zu  $1/H^2$ , d. h. die Leitfähigkeit wird im Magnetfeld umgekehrt proportional zu  $H^2$  ab. Dies ist genau das für die zweiwertigen Metalle experimentell gefundene Ergebnis.

Wir wollen im Folgenden zeigen, daß die Folgerung:

$$J_y^{(1)} = 0 \quad (6)$$

unter recht allgemeinen Voraussetzungen gezogen werden kann.

Betrachten wir zunächst die kubisch kristallisierenden Metalle. Es ist das Integral:

$$t_{yy} = \int \mathfrak{R}_y \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_y} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}} = \frac{1}{3} \cdot \int (\mathfrak{R}, \text{grad}_{\mathfrak{R}} f_0) d\tau_{\mathfrak{R}} \quad (6a)$$

zu untersuchen. Für zweiwertige Metalle ist das Integral über den Bereich von 2 Brillouinzonen zu erstrecken. Es wird dabei der sog. reduzierte Ausbreitungsvektor benutzt, wo dann über die 1. Brillouinzone zweimal zu integrieren ist mit verschiedenen Funktionswerten. In der 1. Zone nimmt die Energie verschiedene Extremwerte an. Zunächst einmal an der Stelle  $\mathfrak{R}_x = \mathfrak{R}_y = \mathfrak{R}_z = 0$ , da die Energie  $E$  eine zentrisch symmetrische Funktion in bezug auf den Nullpunkt von

$\mathfrak{F}$  ist, daher ist dort:

$$\partial E / \partial \mathfrak{F}_x = \partial E / \partial \mathfrak{F}_y = \partial E / \partial \mathfrak{F}_z = 0. \quad (7)$$

Die Voraussetzung eines positiv definiten reziproken Massentensors  $\frac{1}{h^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mathfrak{F}_\rho \partial \mathfrak{F}_\sigma} \right)$  im Nullpunkt garantiert, daß also im Nullpunkt ein Minimum der Energie vorliegt. Weitere Extremwerte der Energie der 1. Brillouinzone liegen in jenen Eckpunkten, wo 3 Grenzebenen der Brillouinzone oder mehr zusammenstoßen. Denn die normale Ableitung von  $E$  zu jeder derartigen Grenzebene der Brillouinzone ist nach bekannten Ergebnissen Null. Wenn senkrecht zu 3 oder mehr Ebenen aber eine Ableitung in einem Raumpunkt verschwinden soll, so muß nach einem allgemeinen Satz die Ableitung nach allen Richtungen in diesem Punkt verschwinden, d. h. es muß auch die Beziehung (7) gelten, welche die notwendigen Bedingungen für einen Extremwert bilden. Da nun die 2. Ableitungen senkrecht zu solchen Netzebenen jeweils negativ sind am unteren Rande, so folgt der negativ definite Charakter des reziproken Massentensors mit den Komponenten  $\frac{1}{h^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mathfrak{F}_\rho \partial \mathfrak{F}_\sigma} \right)$  in solchen Eckpunkten. In diesen Eckpunkten nimmt die Energie also Maximalwerte an. Das absolute Maximum der Energie werde in  $n$  kristallographisch gleichwertigen Eckpunkten  $A_1, A_2, \dots, A_n$  angenommen. In Abb. 1 ist der Fall des kubisch raumzentrierten Gitters gekennzeichnet. Die 1. Brillouinzone ist ein reguläres Rhombendodekaeder. Die Punkte höchster Energie in dieser Zone können sowohl die Eckpunkte  $A_i$  sein als auch die Punkte  $B_i$ . Im Falle fast freier Elektronen wären die Eckpunkte  $A_i$  mit dem größten Abstand vom Nullpunkt die Punkte höchster Energie. Im allgemeinen Falle kann man dies aber nicht mehr behaupten. Für das Folgende ist es auch belanglos, welche Art von Punkten in Frage kommt. Im Falle der Punkte  $A_i$  wäre  $n = 8$ , im Falle der Punkte  $B_i$  ebenfalls.

Allgemein seien nun  $A_i$  die Punkte höchster Energie. Die Energiefläche der Fermischen Grenzenergie wird also in der nächsten Umgebung der Punkte  $A_i$  verlaufen. Es werde nur der Grenzfall vollständiger Entartung betrachtet, wo alle Zustände unterhalb der Fermischen Grenzenergie besetzt sind, und oberhalb alle frei sind. Die Brillouinzone werde nun durch Ebenen durch den Nullpunkt so in gleiche Teilvolumina aufgeteilt, daß in jedem dieser Teilvolumen je ein Punkt  $A$  liegt. Die Energiefläche der Fermischen Grenzenergie in der Umgebung dieses Punktes  $A$  soll vollkommen in diesem Teilvolumen liegen, ohne die Trennungsebenen zwischen zwei solchen benachbarten Teilvolumen zu berühren oder gar zu schneiden. Dies ist eine der wesentlichen Grundvoraussetzungen, wonach die Fermische Grenzenergiefläche in  $n$  vollständig getrennte Teilflächen zerfällt. Diese Annahme setzt voraus, daß die energiemäßige Überlappung der beiden Zonen nicht zu groß sein darf, damit die verschiedenen Teile der Grenzenergiefläche sich nicht gegenseitig durchdringen.

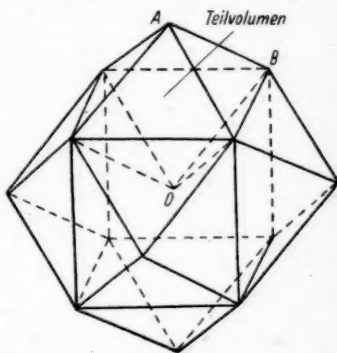


Abb. 1. Brillouinzone des kubisch raumzentrierten Gitters

Die einzelnen Teilvolumina der Brillouinzone gehen durch Decktransformationen des Gitters ineinander über. Betrachten wir das  $i$ . Teilvolumen, das zum Punkt  $A_i$  gehört. Als Integrationsvariable werde der Vektor vom Punkt  $A_i$  als Anfangspunkt aus gerechnet. Sie werde  $\mathfrak{R}_i^+$  genannt. Dann ist:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_i + \mathfrak{R}_i^+, \quad (8)$$

wo  $\mathfrak{R}_i$  der vom Nullpunkt zum Punkt  $A_i$  führende Vektor ist. Das gesamte Integral läßt sich nun in der Form schreiben:

$$t'_{yy} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \int (\mathfrak{R}_i^+, \text{grad}_{\mathfrak{R}_i^+} f_0) d\tau_{\mathfrak{R}_i^+}. \quad (9)$$

Nach dem Gausssschen Satz läßt sich dieses Integral umformen in:

$$t'_{yy} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \int f_0 (\mathfrak{R}_i)_{n_i} d\sigma_i - \sum_{i=1}^n \int f_0 d\tau_{\mathfrak{R}_i^+}. \quad (10)$$

Darin bedeutet der Index  $n_i$  die äußere Normale zur Oberfläche des  $i$ . Teilvolumens. Der Wert dieses Oberflächenintegrals läßt sich leicht finden. Die zum  $i$ . Teilvolumen gehörenden Teile der äußeren Begrenzungsfläche der 1. Brillouinzone liefern keinen Beitrag zu diesem Integral, da  $\mathfrak{R}_i^+$  keine Normalkomponente hat, da es in Begrenzungsebenen liegt. Einen Beitrag liefern nur die Trennungsebenen zwischen den einzelnen Teilvolumen. Da infolge der vollständigen Entartung in diesen Ebenen  $f_0 = 1$  ist, liefert das Oberflächenintegral genau das Dreifache des Rauminhaltes des betrachteten Teilvolumens. Da dieses Volumen aber genau die Zahl der Elektronenzustände angibt, so liefert das Oberflächenintegral in (10) über alle Teilvolumina summiert genau die Gesamtzahl von Elektronenzuständen der ganzen Brillouinzone. Das 2. Integral in (10) liefert die gesamte Anzahl der besetzten Zustände in dieser Zone. Daher erhält man für (10) das Ergebnis:

$$t'_{yy} = \text{Zahl der Löcher im 1. Energieband}. \quad (11)$$

Nun werde der Beitrag  $t'_{yy}$  des 2. Energiebandes zum Integral (6a) bestimmt. Die tiefsten Elektronenzustände des 2. Bandes beginnen mit  $\mathfrak{R}$ -Werten auf den Grenzebenen der Brillouinzone. Mit wachsender Energie werden die  $\mathfrak{R}$ -Werte kleiner. Der tiefste Energiewert des 2. Bandes möge in  $m$  kristallographisch gleichwertigen Flächenpunkten  $C_1, C_2, \dots, C_m$  erreicht werden. Dies brauchen keine Eckpunkte der Brillouinzone zu sein. Die Fermische Grenzenergiefläche möge in  $m$  vollständig getrennte Teilflächen zerfallen, von denen jede einem Punkte  $C_i$  zugeordnet ist, und in der Nähe dieses Punktes verläuft. Die ganze Brillouinzone werde nun in  $m$  gleichwertige Teilvolumina eingeteilt durch Ebenen, die durch den Mittelpunkt dieser Zone gehen. Die einzelnen Teilvolumina gehen durch Decktransformationen des Kristalls ineinander über. Statt des Vektors  $\mathfrak{R}$  werde wieder der vom Punkt  $C_i$  ausgehende Vektor als Integrationsvariable analog zu (8) eingeführt. Das Integral über alle Teilvolumen zerfällt dann analog zu (9) in 2 Teile, von denen der 1. Teil wieder aus denselben Gründen wie oben verschwindet. Auch läßt sich die zu (10) führende analoge Umformung hier durchführen, nur daß hier bei der Ausführung des Oberflächenintegrals zu berücksichtigen ist, daß auf den Grenzebenen zwischen den Teilvolumina jetzt  $f_0 = 0$  ist,

so daß das Flächenintegral jetzt verschwindet. Es bleibt nur das zu (10) analoge Raumintegral über. Und das liefert als Beitrag des 2. Energiebandes zum Integral (6a):

$$t''_{yy} = - \text{Zahl der Elektronen im 2. Energieband.} \quad (12)$$

Nun haben wir es mit zweiwertigen Metallen zu tun, in denen die Zahl der Löcher des 1. Bandes genau mit der Zahl der Elektronen des 2. Bandes übereinstimmt. Daher ist genau:

$$J_y^{(1)} = \frac{e c}{H} \cdot F_x (t'_{yy} + t''_{yy}) = 0. \quad (13)$$

Das ist das zu beweisende Ergebnis.

Bisher wurde kubische Kristallsymmetrie beim Beweis von (13) vorausgesetzt. Nun gehen wir zur Betrachtung des praktisch wichtigen Falles der hexagonalen Kristalle über (dazu gehören: Zn, Cd, Mg, Be, Ca). Dieselben Betrachtungen gelten aber auch für Kristalle tetragonaler oder trigonaler Symmetrie (also z. B. für Hg<sup>9)</sup>).

Es sei die z-Achse des Koordinatensystems parallel zur Hauptachse des Kristalls. Das zu berechnende Integral (6a) läßt sich vermöge der aus der Kristallsymmetrie folgenden Eigenschaft:

$$t_{xx} = t_{yy} \quad (14)$$

umformen in:

$$t_{xx} = \frac{1}{2} \int (\mathfrak{K}, \text{grad}_{\mathfrak{R}} f_0) d\tau_{\mathfrak{R}} - \frac{1}{2} \int \mathfrak{K}_z \frac{\partial f_0}{\partial \mathfrak{K}_z} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (15)$$

In Abb. 2 ist die Brillouinzone für die hexagonale dichteste Kugelpackung schematisch gezeichnet. Die Punkte höchster Energie des 1. Bandes können die Eckpunkte  $A_i$  ( $i = 1, 2 \dots 12$ ) sein, wo drei Grenzflächen je zusammenstoßen<sup>10)</sup>. Die Grenzenergiefläche zerfällt wieder in  $n$  vollständig voneinander getrennte Teilflächen. Die Berechnung des 1. Integrals in (15) erfolgt vollkommen analog zum Fall der kubischen Symmetrie, und man erhält für den Beitrag des 1. Bandes genau den Ausdruck (11). Entsprechend erhält man für den Beitrag des 2. Bandes genau den Ausdruck (12), so daß das 1. Integral in (15) in Analogie zum Resultat (13) verschwindet. Es bleibt noch das zweite Integral in (15) auszuwerten:

$$t_{zz} = \int \mathfrak{K}_z \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathfrak{K}_z} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (15a)$$

<sup>9)</sup> Allerdings unter der Einschränkung, daß die 1. Brillouinzone genau 2 Elektronenzustände je Atom enthält.

<sup>10)</sup> Dies folgt, wenn man singuläre Punkte der Energieflächen im Innern der Brillouinzone ausschließt. (Abgesehen von  $\mathfrak{K}_x = \mathfrak{K}_y = \mathfrak{K}_z = 0$ .)

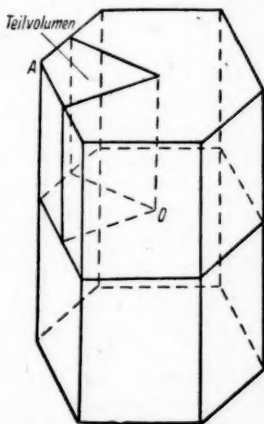


Abb. 2. Brillouinzone der hexagonalen dichtesten Kugelpackung

Zunächst der Beitrag des 1. Bandes zu diesem Integral. Die gesamte Brillouinzone läßt sich wieder in  $n$  äquivalente Teilvolumina aufteilen durch Ebenen durch den Mittelpunkt der Zone. Jedes dieser Teilvolumina enthält einen Punkt  $A_i$  und einen Flächenteil der Grenzenergiefläche. Das Integral (15a) läßt sich in folgende Summe umwandeln:

$$t'_{zz} = \sum_{i=1}^n \int \mathfrak{R}_z^{+(i)} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathfrak{R}_z^{+(i)}} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}^{+(i)}},$$

wo der Vektor  $\mathfrak{R}^{+(i)}$  wieder auf den Punkt  $A_i$  als Anfangspunkt bezogen ist. Mit Hilfe des Gauss'schen Satzes folgt wieder:

$$t'_{zz} = \sum_{i=1}^n \int f_0 \mathfrak{R}_z^{+(i)} \cos(n_i, z) d\sigma_i - \sum_{i=1}^n \int f_0 d\tau_{\mathfrak{R}^{+(i)}}. \quad (16)$$

Der zu der  $z$ -Achse senkrechte Flächenteil der Oberfläche des  $i$ -Teilvolumens, der den Punkt  $A_i$  enthält, liefert keinen Beitrag zum Flächenintegral in (16). Ebenso liefern die zur  $z$ -Achse parallelen Begrenzungsflächen des betrachteten Teilvolumens keinen Beitrag, da  $\cos(n, z)$  Null ist. Einen Beitrag liefert nur die zur  $z$ -Achse senkrechte, durch den Mittelpunkt der Zone gehende Fläche. Dieser Beitrag ergibt genau das Volumen des betrachteten Raumes. Das Raumintegral in (16) ergibt die Zahl der Elektronen des 1. Bandes. Man erhält schließlich als Beitrag des 1. Bandes zum Integral (15a) genau den Ausdruck (11). Analog erhält man den Wert (12) für den Beitrag der 2. Zone, so daß insgesamt auch folgt:

$$t_{zz} = 0. \quad (17)$$

Da nun im Hauptachsensystem des Tensors  $t_{pq}$  gezeigt ist, daß  $t_{xx} = t_{yy} = t_{zz} = 0$  ist, so gilt diese Beziehung in jedem beliebigen Koordinatensystem.

Damit ist bewiesen, daß die elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld nach (5) im starken Magnetfeld proportional zu  $1/H^2$  abfällt.

Diese Folgerung in zweiwertigen Metallen setzt voraus:

1. Die Zahl der Löcher im 1. Band ist genau so groß wie die Zahl der Elektronen im 2. Band;
2. die Überlappung der beiden Energiebänder ist derart, so daß die Grenzenergiefläche in eine Anzahl von vollkommen getrennten Teilflächen in jedem Band zerfällt;
3. vollständige Entartung des Elektronengases.

Über folgende Punkte brauchten keinerlei spezialisierende Annahmen eingeführt zu werden:

- a) Über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter,
- b) über die Eigenwertverteilung,
- c) über die Kristallstruktur.

Die Voraussetzung 1. wäre streng nicht mehr erfüllt, wenn der Kristall durch Zusatz von Fremdatomen verunreinigt ist.

Die Unabhängigkeit des allgemeinen Ergebnisses von speziellen Annahmen über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter geht sogar so weit, daß man auch Abweichungen vom Gleichgewichtszustand der thermischen Gitterwellen zulassen kann. Derartige Abweichungen von der sog. Bloch'schen Näherung würden nur den Absolutwert des elektrischen Widerstandes im sehr starken Magnetfeld beeinflussen, aber nicht die Abhängigkeit von  $H$ .



Das Ergebnis dieser Untersuchungen stellt eines der allgemeinen Resultate der modernen Elektronentheorie der Metalle dar. Da es experimentell gut bestätigt ist, kann man in ihm einen der schönsten Erfolge der Quantentheorie der Metalle erblicken, etwa vergleichbar mit der Erklärung des anomalen Halleffektes. Während die allgemeine Theorie über den Halleffekt aber nur qualitative Aussagen zu machen gestattet, stellt das für das Verhalten zweiwertiger Metalle im transversalen Magnetfeld gefundene Ergebnis eine wesentlich präzisere Aussage dar.

Vom klassischen Standpunkte aus wäre eine derartige enorme Widerstandsänderung im Magnetfeld völlig unverständlich, ähnlich wie der anomale Halleffekt. Die starke Widerstandsänderung kommt durch die Kompensation der beiden Energiebänder zustande, hat also dieselben Wurzeln wie der anomale Halleffekt.

## § 2. Elementare Betrachtungen zum elektrischen Widerstand im Magnetfeld

Um zu einem einfachen Verständnis für das Verhalten der zweiwertigen Metalle im transversalen Magnetfeld zu kommen, mögen einige elementare Überlegungen angestellt werden. Wir betrachten zunächst den Fall eines isotropen Elektronengases im Magnetfeld. Wir wissen, daß es für die Widerstandsänderung in 1. Näherung den Wert Null liefert. Um den Grund dafür einzusehen, schreiben wir die aus der Theorie folgenden Gleichungen für das Ohmsche Gesetz im Magnetfeld an. Das Magnetfeld habe die  $z$ -Richtung. Elektrische Ströme und elektrische Feldstärken brauchen also nur in der  $x$ - und  $y$ -Richtung berücksichtigt zu werden. Es ist:

$$J_x = \sigma_{xx} F_x + \sigma_{xy} F_y; \quad J_y = -\sigma_{xy} F_x + \sigma_{xx} F_y. \quad (18)$$

wo:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + B^2}; \quad \sigma_{xy} = \sigma_0 \frac{B}{1 + B^2} \quad (19)$$

$$B = \tau e H / m c.$$

Hier ist  $\tau$  die mittlere Stoßzeit der Elektronen,  $m$  die Elektronenmasse,  $\sigma_0$  die feldfreie Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit  $\sigma_{xx}$  wird durch das Magnetfeld stark verringert (wenn  $B \gg 1$ ). Man beobachtet experimentell aber nicht diese Größe. Hat man einen elektrischen Strom in der  $x$ -Richtung, so muß  $J_y = 0$  sein, d. h. es ist ein transversales Hallfeld  $F_y$  vorhanden:

$$F_y = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} \cdot F_x. \quad (20)$$

Nun hat das Hallfeld nach (18) auch einen Einfluß auf den Strom in der  $x$ -Richtung, oder da dieser vorgegeben sein soll, Einfluß auf das elektrische Feld  $F_x$  in der Stromrichtung, und damit auf die zu beobachtende elektrische Leitfähigkeit. Man berechnet mit Hilfe von (20) und (18):

$$J_x = \frac{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}} \cdot F_x. \quad (21)$$

Der Faktor von  $F_x$  auf der rechten Seite von (21) ist die Meßgröße der elektrischen Leitfähigkeit. Bei der Ausrechnung dieser Größe unter Benützung der Formeln (19) für das freie Elektronengas fällt der Einfluß des Magnetfeldes auf die

elektrische Leitfähigkeit genau heraus. An Hand der Formel (21) erkennt man, daß dieses Verschwinden der magnetischen Widerstandsänderung im Falle des isotropen Elektronengases durch die entgegengesetzte Wirkung zweier Effekte zustande kommt:

Im freien Elektronengas wird der leitfähigkeitsvermindernde Einfluß des Magnetfeldes auf die elementare Leitfähigkeit  $\sigma_{xx}$  genau kompensiert durch den leitfähigkeitsvergrößernden Einfluß des transversalen Hallfeldes. Das anomale Verhalten der zweiwertigen Metalle kommt nun dadurch zustande, daß durch die gegenseitige Kompensation der Beiträge der beiden Energiebänder die transversale Hallfeldstärke im Vergleich zu den Ohmschen Feldstärken von derselben Ordnung in  $1/H$  wird. Dadurch bleibt nur der leitfähigkeitsvermindernde Einfluß des Magnetfeldes übrig. Da dieser auch bei allgemeineren Modellen von der Form:  $\sigma_{xx} \approx 1/H^2$  ist, erhält man dann das in zweiwertigen Metallen gültige Ergebnis.

An dieser anschaulichen Deutung erkennt man, daß das besondere Verhalten der zweiwertigen Metalle auf einen relativ kleinen Wert der Hallfeldstärke hinaus kommt, was nur auf Grund der auch den anomalen Halleffekt bedingenden Ursachen zu verstehen ist. Ein klassisches Verständnis für diese Erscheinung erscheint danach unmöglich.

Die Kleinheit der Hallfeldstärke darf nicht dazu verführen, anzunehmen, daß der Hallkoeffizient der zweiwertigen Metalle im starken Magnetfeld verschwindet. Dieser bleibt endlich, wie die genauere Rechnung zeigt, da gleichzeitig die Leitfähigkeit klein wird.

Horb/Neckar, Schillerstr. 22.

(Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1949.)

## Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen. II

Von Max Kohler

### Inhaltsübersicht

Ohne Spezialisierung der Eigenwertverteilung und des Stoßmechanismus der Elektronen mit dem Gitter wird der elektrische Widerstand und der Hallkoeffizient einwertiger Metalle kubischer Kristallsymmetrie im extrem starken Magnetfeld elektronentheoretisch untersucht. Der elektrische Widerstand und der Hallkoeffizient zeigen Sättigung hinsichtlich der Abhängigkeit vom Magnetfeld. Der Hallkoeffizient ist allgemein isotrop. Einfache Verhältnisse liegen vor, wenn die Grenzenergiefläche die Oberfläche der Brillouinzone nicht erreicht. In diesem Falle ist die transversale Widerstandsänderung isotrop und die longitudinale Widerstandsänderung höchstens gleich der transversalen. Der Hallkoeffizient ist gleich dem für freie Elektronen gültigen Wert. Aus der empirischen Anisotropie der Widerstandsänderung in den meisten einwertigen Metallen hat man zu schließen, daß die Grenzenergiefläche der Oberfläche der Brillouinzone zumindest nahekommt, was bei freien Elektronen nicht der Fall wäre. Eine Ausnahme scheint *K* zu machen. Aus den neuen Messungen der Hallkonstanten der Alkalien von Justi schließt man auf stärkeren Bindungseinfluß in diesen Metallen als dies bisher angenommen wurde.

### Einleitung

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials kann man das Verhalten der Metalle im Magnetfeld im wesentlichen zwei Leitfähigkeitstypen zuordnen<sup>1)</sup>, deren typische Vertreter die einwertigen bzw. zweiwertigen Metalle sind. Diese Klassifizierung der Metalle entspricht in vieler Hinsicht theoretisch begründeter Zweckmäßigkeit. Dies wurde im Teil I für die zweiwertigen Metalle bewiesen. Die vorliegende Untersuchung ist der Behandlung der einwertigen Metalle gewidmet.

Charakteristisch für einen Leitfähigkeitstyp ist besonders das Verhalten des elektrischen Widerstandes im extrem starken Magnetfeld. Daher verdient gerade dieser Grenzfall besondere Beachtung, zumal er der theoretischen Behandlung wesentlich leichter zugänglich ist als der Grenzfall des sehr schwachen Magnetfeldes. Im Falle des sehr starken Magnetfeldes zeigen die Metalle schon auf Grund sehr allgemeiner Modellannahmen gewisse charakteristische Gesetzmäßigkeiten, während die Verhältnisse im sehr schwachen Magnetfeld entscheidend von geringfügigen Änderungen in der Bindung der Elektronen an das Gitter abhängen.

Über das Verhalten der einwertigen Metalle im starken Magnetfeld werden im Folgenden allgemeine Schlüsse gezogen, die wesentlich über die von Peierls<sup>2)</sup> mitgeteilten Ergebnisse hinausgehen. Großer Wert ist auf möglichst große All-

<sup>1)</sup> E. Justi, „Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe“, Göttingen 1948, S. 62ff.

<sup>2)</sup> R. Peierls, Ann. Physik 10, 97 (1931).

gemeingültigkeit der Ergebnisse gelegt, die also weitgehend unabhängig sein sollen von speziellen Voraussetzungen über den Stoßmechanismus der Elektronen mit dem Gitter oder der Bindung der Elektronen an das Gitter.

### § 1. Die elektrische Leitfähigkeit der einwertigen Metalle im starken Magnetfeld

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die statistische Fundamentalgleichung, wie sie sich bei Vernachlässigung der Quantisierung der Elektronenbahnen ergibt. Diese lautet:

$$e(v, \mathfrak{F}) \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e}{h c} (\mathfrak{S} [\text{grad}_{\mathfrak{R}} f, v]) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} \quad \text{mit: } v = \frac{1}{h} \text{grad}_{\mathfrak{R}} E. \quad (1)$$

Darin ist  $e$  die Elementarladung,  $h$  die Plancksche Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\mathfrak{R}$  der Ausbreitungsvektor der Elektronenwellen,  $\mathfrak{F}$  das elektrische Feld und  $\mathfrak{S}$  das Magnetfeld,  $f$  die Verteilungsfunktion der Elektronen,  $E$  deren Energie.

Die Einfachheit des Verhaltens der Metallelektronen im extrem starken Magnetfeld beruht darauf, daß in diesem Grenzfall die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Kristallgitter nur noch als kleine Störung angesehen werden dürfen. Der stationäre Zustand wird durch die gemeinsame Wirkung des elektrischen und magnetischen Feldes hergestellt. Man kommt so zu einem Verfahren sukzessiver Näherung, das einer Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen von  $1/H$  entspricht. Die 1. Näherung erhält man für die Verteilungsfunktion  $f$ , indem man die rechte Seite von (1) einfach Null setzt, d. h. die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter einfach vernachlässigt:

$$f - f_0 = -(\mathfrak{A}, \mathfrak{R}) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad \text{wo: } -\mathfrak{A} = \frac{h c}{H} [\mathfrak{h} \mathfrak{F}]. \quad (2)$$

Darin ist  $\mathfrak{h} = \mathfrak{S}/H$  der Einheitsvektor in der Richtung des Magnetfeldes,  $f_0$  die ungestörte Fermi-Verteilung der Elektronen. Es ist einleuchtend, daß das elektrische Feld bei Vernachlässigung der Gitterstöße keine Komponente in der Richtung des Magnetfeldes haben darf, da sich sonst kein stationärer Zustand einstellen kann. Kennzeichnen wir die verschiedenen Näherungsstufen der Rechnung beim elektrischen Feld  $\mathfrak{F}$  durch einen oberen Index, so ist also:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}^{(1)} + \mathfrak{F}^{(2)} \text{ und } (\mathfrak{h}, \mathfrak{F}^{(1)}) = 0. \quad (3)$$

Nun erhält man für die elektrische Stromdichte in 1. Näherung:

$$J^{(1)} = e \int v (f_1 - f_0) d\tau_{\mathfrak{R}} = \frac{e c}{H} \int ([\mathfrak{h} \mathfrak{F}], \mathfrak{R}) \text{grad}_{\mathfrak{R}} E \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (4)$$

Darin bedeutet  $d\tau_{\mathfrak{R}}$  das Doppelte des Volumelementes im  $\mathfrak{R}$ -Raum der Elektronen. Zur Vereinfachung der Formeln möge nun ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingeführt werden, dessen  $z$ -Achse mit der Richtung des Magnetfeldes zusammenfallen. Außerdem sollen nur Metalle kubischer Kristallstruktur betrachtet werden. Diese Vereinfachung bedeutet keine Beschränkung, da alle bekannten einwertigen Metalle kubische Kristallsymmetrie besitzen. Nun lauten die Gleichungen (4):

$$J_x^{(1)} = \frac{e c}{H} \cdot t_{xx} \cdot F_y^{(1)}, \quad J_y^{(1)} = -\frac{e c}{H} \cdot t_{yy} \cdot F_x^{(1)}, \quad J_z^{(1)} = 0 \quad (5a)$$

$$t_{pq} = - \int \mathfrak{R}_p \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_q} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}} \quad (p, q = x, y, z). \quad (5b)$$

In den Formeln (5a) ist davon Gebrauch gemacht, daß die Größen  $t_{pq}$  die Komponenten eines Tensors 2. Ranges sind. Bei der angenommenen kubischen Symme-

trie verschwinden daher die gemischten Komponenten dieses Tensors, und die übrigen Komponenten sind alle einander gleich:

$$t_{pq} = 0 \text{ für } p \neq q \text{ und } t_{xx} = t_{yy} = t_{zz}. \quad (5c)$$

Nun zur 2. Näherung. Nunmehr wird auf der rechten Seite der Gl. (1) bei der Berechnung des Einflusses der Gitterstöße auf die Verteilungsfunktion für  $f$  der Näherungswert  $f_1$  gesetzt. Es folgt dann:

$$e \cdot v_z \cdot F_z^{(2)} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e}{\hbar c} (\mathfrak{H} [\text{grad}_{\mathfrak{R}} f_2, \mathfrak{v}]) = O(\Phi_1), \text{ wo } f_1 - f_0 = -\Phi_1 \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (6)$$

und  $F_z = F_z^{(1)} + F_z^{(2)}$  gesetzt ist, und außerdem berücksichtigt wurde, daß  $f_1$  die Gl. (1) bei verschwindender rechter Seite befriedigt. Die Größe  $O$  ist ein Integraloperator, welcher den Einfluß der Gitterstöße beschreibt. Um weiter zu kommen, gehen wir von folgender Identität aus:

$$\text{div}_{\mathfrak{R}} \{f_2 \cdot \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_p [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]\} = \text{div}_{\mathfrak{R}} \{[\mathfrak{v} \mathfrak{H}] f_2 \cdot \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_p + (\text{grad}_{\mathfrak{R}} f_2 [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]) \cdot \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_p + [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_p f_2 \cdot \varepsilon^n\}. \quad (7)$$

Darin ist  $p = x, y, z$  und  $n = 0, 1, 2 \dots$  und  $\varepsilon = E - \zeta$ , wo  $\zeta$  die Fermische Grenzenergie. Es ist:

$$\text{div}_{\mathfrak{R}} [\mathfrak{v} \mathfrak{H}] = (\mathfrak{H} \text{rot}_{\mathfrak{R}} \mathfrak{v}) = 0. \quad (7a)$$

Die Gl. (7) werde nun über das Innere der 1. Brillouinzone in  $\mathfrak{R}$ -Raum der Elektronen integriert. Nach dem Gaußschen Satze geht dann das Integral der linken Seite in ein über die Oberfläche der 1. Brillouinzone zu erstreckendes Integral über. Es folgt so:

$$\int [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_p \cdot f_2 \cdot \varepsilon^n d\tau_{\mathfrak{R}} = - \int (\text{grad}_{\mathfrak{R}} f_2, [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]) \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_p \cdot d\tau_{\mathfrak{R}} + \int [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_p \cdot f_2 \cdot \mathfrak{R}_p \cdot \varepsilon^n d\sigma, \quad (8)$$

wo  $d\sigma$  das Oberflächenelement der Brillouinzone ist und  $\nu$  deren äußere Normalenrichtung. Das 1. Integral der rechten Seite läßt sich vermittels (6) durch ein anderes ersetzen. Man erhält:

$$e \int \varepsilon^n \cdot f_2 [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_p d\tau_{\mathfrak{R}} = + \hbar c \int \varepsilon^n \mathfrak{R}_p \cdot O(\Phi_1) d\tau_{\mathfrak{R}} + e \int [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_p \cdot f_2 \cdot \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_p \cdot d\sigma + e \hbar c F_z^{(2)} \cdot \int \mathfrak{R}_p \cdot v_z \cdot \varepsilon^n \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (8a)$$

Zur Abkürzung sei gesetzt:

$$O_{pq} = \int \mathfrak{R}_p O(\mathfrak{R}_q) d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (8b)$$

Nun ist<sup>3)</sup>:

$$O_{pq} = O_{qp}; \quad O_{pp} \geq 0 \quad (p, q = x, y, z) \quad (9a)$$

Da der Operator  $O$  linear und invariant gegenüber den Decktransformationen des Kristalls ist, kann man leicht zeigen, daß analog zu den Gleichungen (5c) auch die Gleichungen bestehen:

$$O_{pq} = 0 \text{ für } p \neq q \text{ und } O_{xx} = O_{yy} = O_{zz}. \quad (9b)$$

Nun werde in (8a)  $p = y$  gesetzt. Es folgt dann mit  $n = 0$ :

$$J_x^{(2)} = \left(\frac{\hbar c}{H}\right)^2 \cdot O_{yy} \cdot F_x - \frac{e}{H} \cdot \int [\mathfrak{v} \mathfrak{H}]_y \cdot f_2 \cdot \mathfrak{R}_y \cdot d\sigma. \quad (10)$$

Ein analoger Ausdruck gilt für  $J_y^{(2)}$ . Die elektrischen Feldkomponenten  $F_x$  und  $F_y$  senkrecht zum Magnetfeld können beliebig gewählt werden, brauchen daher keinen oberen Index zu tragen, der den Näherungsgrad angibt. Dies ist anders für die zum Magnetfeld parallele elektrische Feldkomponente  $F_z$ , die in 1. Näherung überhaupt verschwinden muß, entsprechend (3). Wir bestimmen nun die elektrische Leitfähigkeit im transversalen Magnetfeld, die definiert ist

<sup>3)</sup> M. Kohler, Ann. Physik 42, 142 (1942).

durch:

$$\sigma_H = \frac{J_x^2 + J_y^2 + J_z^2}{F_x \cdot J_x + F_y \cdot J_y + F_z \cdot J_z}. \quad (11a)$$

Durch Benutzung von (5a) und (10) folgt unter konsequenter Beschränkung auf Glieder 2. Ordnung in  $1/H$ :

$$\sigma_H = \frac{e^2}{h^2} \cdot \frac{l_{yy}^2}{O_{yy} - \frac{eH}{hc} \cdot \int [v \mathfrak{H}]_y \cdot f_2 \mathfrak{H}_y \cdot d\sigma}. \quad (11b)$$

Da  $f_2$  proportional  $1/H^2$  ist, folgt die Unabhängigkeit des  $\sigma_H$  von  $H$  (Sättigung der Widerstandsänderung!) im extrem starken Magnetfeld. Für den elektrischen Widerstand  $\varrho_H$  im transversalen Magnetfeld folgt:

$$\varrho_H = 1/\sigma_H = \varrho_H' + \varrho_H'', \quad (12a)$$

wo:

$$\varrho_H' = \frac{h^2}{e^2} \frac{O_{yy}}{l_{yy}^2}; \quad \varrho_H'' = -\frac{H}{e c^2} \cdot \frac{1}{l_{yy}^2} \cdot \int [v \mathfrak{H}]_y \cdot f_2 \cdot \mathfrak{H}_y \cdot d\sigma. \quad (12b)$$

Der elektrische Widerstand im extrem starken transversalen Magnetfeld setzt sich also additiv zusammen aus 2 Anteilen, von denen der zweite durch den Beitrag der Grenzflächen der Brillouinzone geliefert wird. Da  $f_2$  wie  $f_1$  von der Form ist:  $-\Phi_2 \cdot \partial f_0 / \partial E$ , so ist  $f_2$  im Falle starker Entartung, der immer vorausgesetzt werden möge, für Energien  $E > \zeta$  ( $\zeta$  = Fermische Grenzenergie bei der Temperatur  $T$ ) Null<sup>4)</sup>. Vorausgesetzt, daß  $\Phi_2$  für  $\lim |E - \zeta| / kT \rightarrow \infty$  nicht exponentiell gegen Unendlich geht (wo  $k$  die Boltzmannkonstante). Erreicht die Grenzenergiefläche  $E = \zeta$  die Oberfläche der 1. Brillouinzone überhaupt nicht, wie es der Fall wäre, wenn die Elektronen frei wären, so verschwindet das Oberflächenintegral in (12a). Der Anteil  $\varrho_H'$  in (12a) ist aber in kubischen Kristallen isotrop, d. h. unabhängig von der kristallographischen Orientierung von Strom und Magnetfeld. Wir haben daher den Satz: Erreicht die Fermische Grenzenergiefläche  $E = \zeta$  die Oberfläche der Brillouinzone nicht, so ist die Widerstandsänderung in einwertigen Metallen im extrem starken Magnetfeld isotrop. Da nun die meisten einwertigen Metalle eine stark anisotrope Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld zeigen (z. B. Au), müssen wir schließen, daß die Fermische Grenzenergiefläche in all diesen Metallen der Brillouinzonengrenze zumindest nahekommt und die Anisotropie durch den Beitrag des Oberflächenintegrals in (12a) geliefert wird. Da  $f_2$  explizit nicht bekannt ist, kann man allgemein über dieses Integral wenig aussagen. Obige Schlußfolgerung hinsichtlich der Grenzenergiefläche ist ziemlich allgemein, da die zu (12a, b) führende Ableitung weder über den Stoßmechanismus der Elektronen mit dem Gitter noch über die Eigenwertverteilung wesentlich einschränkende Annahmen machte. Die Folgerung der Isotropie der transversalen Widerstandsänderung ist nur an die Forderung gebunden, daß der kleinste energetische Abstand der Fermischen Grenzenergiefläche  $E = \zeta$  von der Grenzfläche der Brillouinzone groß gegenüber  $k \cdot T$  ist, wo  $k$  die Boltzmannkonstante bedeutet. Der übrige Verlauf dieser Fläche ist ohne Einfluß auf die Anisotropieverhältnisse.

Gehen wir nun zur Betrachtung des Falles der Widerstandsänderung im longitudinalen Magnetfeld über. In diesem Falle ist es nicht zulässig, in 2. Näherung auf der rechten Seite von (1) an Stelle von  $f$  die 1. Näherung  $f_1$  zu setzen. Hier muß man im Stoßoperator den genauen Wert von  $f$  benutzen. Die Gleichung (6) lautet jetzt:

$$-e v_z \cdot F_z^{(2)} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e}{h c} (\mathfrak{H} [\text{grad}_R f_z^{(2)}, v]) = O(\Phi_z^{(2)}), \quad (13a)$$

<sup>4)</sup> Genauer für  $E - \zeta > kT$ .



wo  $f_z^{(2)} - f_0$  die durch das elektrische Feld  $E_z^{(2)}$  hervorgerufene Störung der Verteilungsfunktion, und  $f_z^{(2)} - f_0 = \Phi_z^{(2)} \cdot \partial f_0 / \partial E$  gesetzt ist. Für  $\Phi_z^{(2)}$  kann man folgenden Ansatz machen:

$$\Phi_z^{(2)} = g(E) \cdot \mathfrak{R}_z, \quad (13b)$$

wo  $g(E)$  eine zunächst unbestimmte Funktion der Energie ist. Der vom Magnetfeld abhängige Operator auf der linken Seite in (13a) liefert auf  $\Phi_z^{(2)}$  angewandt keinen Beitrag. Der Ansatz (13b) ist nicht die allgemeinste derartige Funktion<sup>5)</sup>. Die Bestimmung der unbekannten Funktion  $g(E)$  gelingt mit Hilfe von (8a), wenn man dort  $p = z$  setzt. Auf der linken Seite ergibt sich dann Null. Macht man für  $g(E)$  den Potenzreihenansatz:

$$g(E) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m (E - \zeta)^m = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \varepsilon^m, \quad (13c)$$

so kann man die Entwicklungskoeffizienten  $A_m$  einfach finden. Die Gleichungen zur Bestimmung dieser Größen lauten:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \Omega_{nm} \cdot A_m = \beta_n \cdot F_z^{(2)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (14a)$$

$$\Omega_{nm} = \int \varepsilon^n \mathfrak{R}_z O(\varepsilon^m \mathfrak{R}_z) d\tau_{\mathfrak{R}}; \quad \beta_n = -\frac{e}{h} \cdot \int \varepsilon^n \cdot \mathfrak{R}_z \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_z} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (14b)$$

Dabei ist das Oberflächenintegral in (8a) über die Oberfläche der Brillouinzone weggelassen, was nur erlaubt ist, wenn die Grenzeenergiefläche nicht zu nahe an diese Oberfläche herankommt. Die Gleichungen (14a) reichen aus, um die  $A_m$  zu finden, da die Determinante der  $\Omega_{nm}$  ungleich Null ist, denn die  $\Omega_{nm}$  bilden die Koeffizienten einer positiv definiten quadratischen Form. Die  $A_m$  werden nach (14a) proportional zu  $F_z^{(2)}$  und damit wie diese Größe proportional zu  $1/H^2$ . Der elektrische Widerstand bestimmt sich aus:

$$\varrho_H^{(\text{long.})} = \frac{F_z^{(2)} \cdot J_z^{(2)}}{J_z^{(2)2}} = \frac{\sum_{m,n=0}^{\infty} \Omega_{mn} A_m \cdot A_n}{\left( \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cdot \beta_m \right)^2}. \quad (15)$$

Man kann nun durch Differentiation leicht zeigen, daß  $\varrho_H$  als Funktion der  $A_m$  betrachtet für die durch (14a) gegebenen Werte dieser Größen ein Extremum besitzt, und zwar nach dem früher bewiesenen Satz von der minimalen Entropieerzeugung bei konstant gehaltenem elektrischem Strom<sup>6)</sup> ist  $\varrho_H$  der Minimalwert. Einen 1. Näherungswert für  $\varrho_H$  (long.) erhält man, wenn man nur das 1. Glied  $A_0$  im Ansatz (13c) für  $g(E)$  berücksichtigt. Es folgt dann:

$$\varrho_H^{(\text{long.})} (1. \text{ Näh.}) = \frac{\Omega_{00}}{\beta_0^2} = \frac{h^2}{e^2} \cdot \frac{O_{zz}}{F_{zz}^2}. \quad (16)$$

Dieser Wert stimmt aber infolge der kubischen Symmetrie des Kristalls genau mit dem in (12b) erhaltenen Widerstand im transversalen Magnetfeld überein. Bei Berücksichtigung der höheren Näherungswerte wird  $\varrho_H$  (long.) noch kleiner, und damit die Widerstandsvermehrung im longitudinalen Magnetfeld gegenüber (16) herabgesetzt. Der Widerstandswert (15) im longitudinalen Magnetfeld ist isotrop, denn die Werte  $\Omega_{nm}$  und  $\beta_n$  in (14b) sind unabhängig von der Kristallo-

<sup>5)</sup> M. Kohler, Z. Physik **124**, 772 (1948).

<sup>6)</sup> Infolge des speziellen Ansatzes (13b) für  $\Phi_z^{(2)}$  lassen sich hinsichtlich der longitudinalen Widerstandsänderung keine quantitativen Aussagen gewinnen.

graphischen Orientierung der  $z$ -Achse, d. h. des Magnetfeldes. Man kann folgenden Satz aussprechen: Erreicht die Grenzeenergiefläche die Oberfläche der Brillouinzone nicht, so ist die longitudinale Widerstandsvermehrung im extrem starken Magnetfeld kleiner, höchstens gleich der transversalen Widerstandsvermehrung.

Existiert für die Elektronen eine nur von der Energie  $E$  abhängige Stoßzeit  $\tau(E)$ , so genügt es, in (14b) alle Größen nur für  $E = \zeta$  auszuwerten. Bei Annahme einer Kastenverteilung für die Fermische Verteilungsfunktion wird dann der Näherungswert (16) für den elektrischen Widerstand im long. Magnetfeld streng gültig (allerdings nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Ansatz (13b)). Die Annahme der Existenz einer universellen Stoßzeit der Elektronen ist näherungsweise in tiefen Temperaturen, wo die Gitterstörungen allein wirksam sind und in höheren Temperaturen ( $T > \text{charakterist. Temperatur}$ ) berechtigt. Daher kann also in diesen Fällen die longitudinale Widerstandsänderung ebenso groß werden wie die transversale Widerstandsänderung.

Ein Beispiel, wo diese Sätze richtig zu sein scheinen, ist Kalium. Nach den Messungen von Justi<sup>7)</sup> ist in diesem Falle nicht nur die Widerstandsänderung im transversalen Magnetfeld isotrop, sondern auch die longitudinale Widerstandsänderung verhältnismäßig groß, in manchen Fällen sogar etwas größer als die Änderung im Transversalfeld. Nach Obigem ist die Änderung im Transversalfeld niemals kleiner als im Longitudinalfall. Bei diesem Vergleich ist aber zu berücksichtigen, daß die Messungen noch nicht dem theoretisch untersuchten Grenzfall des extrem starken Magnetfeldes entsprechen, wo die Widerstandsänderung Sättigung zeigt.

Im Falle der Existenz einer universellen Stoßzeit  $\tau(E)$  der Elektronen läßt sich einfach beweisen, daß der Sättigungswert der Leitfähigkeit im Magnetfeld kleiner ist als die feldfreie Leitfähigkeit  $\sigma_0$ . Dann ist:

$$O_{pq} = - \int \frac{\mathfrak{R}_p \cdot \mathfrak{R}_q}{\tau(E)} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}} \quad \text{und} \quad \sigma_0 = - \frac{e^2}{h^2} \cdot \int \left( \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_z} \right)^2 \cdot \tau(E) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}}. \quad (17)$$

Die Leitfähigkeit im Magnetfeld ist durch (12b) oder (16) gegeben (es soll nur der einfache Fall betrachtet werden, wo die Widerstandsänderung isotrop ist, d. h. bei verschwindendem Oberflächenintegral in (12b)). Aus der Schwarz-schen Ungleichung:

$$\left( \int F \cdot G \, d\tau_{\mathfrak{R}} \right)^2 \leq \int F^2 \, d\tau_{\mathfrak{R}} \cdot \int G^2 \, d\tau_{\mathfrak{R}},$$

wo  $F$  und  $G$  beliebige Funktionen der Integrationsvariablen sind, folgt mit:

$$F = \frac{\mathfrak{R}_x}{\tau(E)} \cdot \sqrt{-\frac{\partial f_0}{\partial E}} \quad G = \sqrt{\tau(E)} \cdot \sqrt{-\frac{\partial f_0}{\partial E}} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_z}$$

sofort die zu beweisende Ungleichung  $\sigma_H \leq \sigma_0$ . Wie aus der Schwarz-schen Ungleichung hervorgeht, ist der Unterschied zwischen  $\sigma_H$  und  $\sigma_0$  bedingt durch die funktionelle Verschiedenheit von  $\mathfrak{R}_x$  und  $\partial E / \partial \mathfrak{R}_z$ , die im wesentlichen mit der Anisotropie der Grenzeenergiefläche zusammenhängt. Besonders wirksam wird die Widerstandsvermehrung aber beeinflusst durch Integrationsgebiete, in denen  $\mathfrak{R}_x$  und  $\partial E / \partial \mathfrak{R}_z$  verschiedenes Vorzeichen haben, was besonders in der Nähe der Oberfläche der Brillouinzone der Falle ist. Die Grenzflächen der Brillouinzone beeinflussen also nicht nur die Anisotropieverhältnisse, sondern auch die Größenordnung der Widerstandsänderung. Der Nachweis der Richtigkeit der Ungleichung  $\sigma_H \leq \sigma_0$  läßt sich auch ohne explizite Voraussetzung einer Stoßzeit ableiten. Be-

<sup>7)</sup> E. Justi, Ann. Physik 3, 183 (1948).

trachtet man das magnetfeldfreie Problem, in dem ein elektrisches Feld  $F_x$  in der  $x$ -Richtung wirkt. Nach dem Prinzip der extremalen Entropievermehrung ist der feldfreie elektrische Widerstand durch das Minimum des Verhältnisses gegeben<sup>4)</sup>:

$$\varrho = \frac{\hbar^2}{e^2} \cdot \frac{\int \Phi O(\Phi) d\tau_{\mathbb{R}}}{\left( \int \Phi \frac{\partial E}{\partial \mathbb{R}_x} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathbb{R}} \right)^2} \quad (18)$$

Nehmen wir nun die Funktion:

$$f - f_0 = -\Phi \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\gamma \cdot \mathbb{R}_x \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\gamma \text{ eine Konstante})$$

als Näherungsfunktion, so erhält man als Näherungswert für den Widerstand genau den Ausdruck (12b) bzw. (16). Dieser Wert ist aber sicher größer als der feldfreie Widerstand  $\varrho_0$ , da dieser dem Minimalwert von (18) entspricht. Damit ist der Beweis erbracht.

Bildet man die nächste Näherung  $f_3$  für die Verteilungsfunktion, die also proportional zu  $1/H^3$  wird, so werden auch die zugehörigen Stromdichten  $J^{(3)}$  proportional zu  $1/H^3$ . Für die Leitfähigkeit nächster Näherung findet man dann einen Ausdruck von der Form:

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} (1 + \beta/H), \quad (19)$$

wo  $\beta$  eine aus  $f_3$  zu bestimmende Größe ist. Der Sättigungswert  $\sigma_{\infty}$  wird darnach in Abhängigkeit von  $H$  verhältnismäßig langsam erreicht, da das nächste  $H$ -abhängige Glied mit  $H^{-1}$  gegen Null geht für  $H \rightarrow \infty$ , während z. B. die Sommerfeld-Franksche Formel eine Annäherung an den Sättigungswert von der Form:

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} (1 + \beta/H^2) \quad (20)$$

liefert. Die Experimente an normalen Metallen von Justi und Mitarbeitern, z. B. an Al, Na, K liefern eine Kurvenform, die eher (19) entspricht als (20).

## § 2. Der Hallkoeffizient der einwertigen Metalle im starken Magnetfeld

Der Hallkoeffizient ist definiert durch:

$$A_H = \frac{1}{H} \frac{F_x J_y - F_y J_x}{J_x^2 + J_y^2} \quad (21)$$

Bei der Berechnung des Hallkoeffizienten im extrem starken Magnetfeld genügt die Näherungsfunktion  $f_1$  erster Näherung. Im Falle kubischer Kristalle ist nach (5a)  $J_x^{(1)} = 0$ , und es folgt aus (21):

$$A_H = \frac{1}{e \cdot c \cdot t_{yy}} \quad (22)$$

Daraus lesen wir ab: Der Hallkoeffizient zeigt im sehr starken Magnetfeld Sättigung wie der elektrische Widerstand und ist außerdem isotrop. Diese Folgerung ist ganz allgemein gültig für kubisch kristallisierende Metalle. Der Nenner von (22) läßt sich auf eine wesentlich durchsichtigere Form bringen. Infolge der kubischen Symmetrie ist:

$$t_{yy} = -\frac{1}{3} \int (\mathbb{R}, \text{grad}_{\mathbb{R}} E) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\tau_{\mathbb{R}} = -\frac{1}{3} \int (\mathbb{R}, \text{grad}_{\mathbb{R}} f_0) d\tau_{\mathbb{R}} \quad (23)$$

Nach dem Gaußschen Satze läßt sich dieses Integral umwandeln in:

$$t_{yy} = -\frac{1}{3} \left( \int f_0 \mathbb{R}, d\sigma - 3 \int f_0 d\tau_{\mathbb{R}} \right) = \int f_0 d\tau_{\mathbb{R}} - \frac{1}{3} \int f_0 \mathbb{R}, d\sigma \quad (24)$$

Darin ist  $\mathbb{R}$ , die Normalkomponente von  $\mathbb{R}$  im Flächenelement  $d\sigma$  der Oberfläche der Brillouinzone. Wie beim Falle der Widerstandsänderung tritt auch hier eine wesentliche Vereinfachung ein, wenn die Grenzenergiefläche die Ober-

fläche der Brillouinzone nicht erreicht. Dann wird nämlich das Oberflächenintegral Null. Das Raumintegral in (24) liefert aber die Zahl der Leitungselektronen  $N$  pro  $\text{cm}^3$ . Für den Hallkoeffizienten findet man dann nach (22) aber genau den für freie Elektronen gültigen Wert:

$$A_H(\text{fr.}) = \frac{1}{N \cdot e \cdot c}. \quad (22a)$$

Erreicht die Grenzenergiefläche aber die Zonengrenze, so ist in (24) noch das Flächenintegral zu berücksichtigen. Der Wert dieses Integrals ist positiv, daher wird  $t_{yy}$  kleiner als  $N$  und damit der Hallkoeffizient absolut genommen größer als der Wert  $A_H(\text{fr.})$  für freie Elektronen. Der Betrag, um den  $N$  scheinbar zu vermindern ist, läßt sich leicht geometrisch veranschaulichen.

Die Oberfläche der Brillouinzone setzt sich aus ebenen Flächenteilen zusammen. Aus dem  $i$ . Flächenteil schneide die Grenzenergiefläche eine Teilfläche heraus, die von einer geschlossenen Kurve  $C_i$  begrenzt sei. Im Innern von  $C_i$  ist  $f_0$  gleich 1 und außerhalb von  $C_i$  gleich Null. Das Oberflächenintegral in (24) liefert bei der Integration über die  $i$ . Teilfläche der Oberfläche der Brillouinzone genau das Volumen desjenigen Kegels, der durch Verbinden der Punkte von  $C_i$  mit dem Mittelpunkt der Brillouinzone entsteht. Das gesamte Flächenintegral ist also die Summe aller dieser Kegelvolumina.

Schneidet die Grenzenergiefläche aus der Oberfläche der Brillouinzone größere Flächenteile aus, so nimmt also der Hallkoeffizient im starken Magnetfeld Absolutwerte an, die wesentlich größer sein können als der für freie Elektronen gültige Wert (22a), allerdings vom gleichen Vorzeichen. Stets ist der Hallkoeffizient isotrop.

Für den Hallkoeffizienten im schwachen Magnetfeld, der bisher allein der experimentellen Untersuchung zugänglich war, ergibt sich eine wesentlich kompliziertere Formel, welche die mittlere Krümmung der Grenzenergiefläche enthält und meist zu einem absolut genommen kleineren Werte der Hallkonstanten führt, als der Annahme freier Elektronen entspricht. Der Unterschied gegenüber (22a) entspricht dem Einfluß der Bindung der Elektronen. Die Messungen von Justi<sup>4)</sup> an den Alkalien beweisen in ihren Abweichungen gegenüber den aus (22a) folgenden Werten den erheblichen Einfluß der Bindung der Elektronen auch im Falle der Alkalien. Einen ähnlichen Schluß kann man auch aus den erheblichen Werten der relativen Widerstandszunahme im Magnetfeld in diesen Metallen ziehen.

Die Tabelle 1 enthält die experimentellen Werte des Hallkoeffizienten für die einwertigen Metalle bei Zimmertemperatur, außerdem die aus (22a) folgenden Werte. Da Letztere größer sind, hat man im extrem starken Magnetfeld einen

Tabelle 1  
Experimentelle Werte des Hallkoeffizienten und die für freie Elektronen berechneten Werte

Metall	$-A_H \cdot 10^6 \text{ exp.}$	$-A_H \cdot 10^6$ (fr. El.)
Au	736	1060
Ag	944	1065
Cu	609	739
Na	1320	2460
K	3500	4715

Tabelle 2  
Experimentell erreichte Maximalwerte für die Größe  $\xi = A_H \cdot c_0 \cdot H$  an einwertigen Metallen

Metall	Beobachter	$\xi_{\text{max}}$
Au	Kapitza	0,45
Au	Justi	10,3
Na	"	6,9
K	"	2,3
Li	"	0,25

größeren Wert der Hallkonstanten zu erwarten als in schwachen Feldern, der noch etwas über dem für freie Elektronen gültigen Wert (absolut genommen!) liegen wird. Die Messungen von Kamerlingh-Onnes und Beckmann\*) in tiefen Temperaturen an Au, Cu und Ag liefern zwar einen Effekt in der zu erwartenden Richtung, infolge der geringen Reinheit ihrer Metallproben ist jedoch kaum anzunehmen, daß ihre Messungen schon dem hier untersuchten Grenzfall des starken Magnetfeldes entsprechen, wo die magnetische Widerstandsänderung Sättigung zeigen sollte.

### § 3. Genauere Definition des Begriffes „starkes Magnetfeld“

Die bisher benutzte Näherungsmethode entsprach einer Potenzreihenentwicklung nach  $1/H$ . Streng genommen ist es eine Reihenentwicklung nach der dimensionslosen Größe  $H_c/H$ , wo  $H_c$  eine für das Metall bei der betreffenden Temperatur charakteristische Feldgröße ist. Im Falle freier Elektronen wäre dieses charakteristische Magnetfeld gegeben durch:

$$\frac{\tau \cdot e H_c}{m \cdot c} = 1, \quad (25)$$

wo  $\tau$  die mittlere Stoßzeit der Elektronen der Fermischen Grenzenergie ist. Diese Gleichung besagt, daß für das charakteristische Magnetfeld  $H_c$  die Larmorulaufszeit  $\tau_L$ , die gegeben ist durch:

$$1/\tau_L = \frac{e \cdot H_c}{4 \pi m c} \quad (m = \text{Elektronenmasse})$$

in der Beziehung zur Stoßzeit  $\tau$  steht:

$$\frac{\tau_L}{\tau} = 4\pi. \quad (26)$$

Der Grenzfall des starken Magnetfeldes ist im Falle freier Elektronen, wo man alle Rechnungen streng durchführen kann, gegeben durch die Ungleichung:

$$H/H_c \gg 1. \quad (27)$$

Diese Ungleichung läßt sich vermittels der Beziehung für die feldfreie elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  und den Hallkoeffizienten  $A_H$  umschreiben in:

$$\xi = A_H \cdot \sigma_0 \cdot H \gg 1. \quad (28)$$

Diese Beziehung kann auch in einwertigen Metallen mit vorhandener Bindung der Elektronen als angenähertes Kriterium des Begriffes „starkes Magnetfeld“ dienen. Wesentlich für die Herstellung eines „starken“ Magnetfeldes ist also nicht nur ein großer Wert von  $H$ , sondern ebenso wirksam ist ein großes  $\sigma_0$ . Letzteres ist in tiefen Temperaturen aber nur in reinen Metallen sehr zu steigern. In Tab. 2 sind die von Kapitza erreichten Werte der Größe  $\xi$  in Magnetfeldern bis zu 300000 Gauß eingetragen, außerdem die maximalen Werte dieser Größe von Justi in Magnetfeldern bis zu 40000 Gauss, erreicht durch Benutzung tiefster Temperaturen.

\*) Kamerlingh-Onnes u. B. Beckman, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden 1912.

# Der Stark-Effekt der Balmerserie des Wasserstoffs bei niedrigen Feldstärken

Von W. Steubing und W. Junge

(Mit 2 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten des Stark-Effekts bei Feldstärken unterhalb von 20000 V/cm geprüft. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen, die nach der Kanalstrahlenmethode bei Senkrechtfeldanordnung an  $H_\beta$  und an  $H_\gamma$  ausgeführt wurden, ist anzusehen:

1. Der Stark-Effekt ist linear im Bereich von 20000 V/cm bis 5000 V/cm.
2. Bei Feldstärken von 5000 V/cm an abwärts liegt ein stärkerer Abfall der Aufspaltung, wahrscheinlich mit der zweiten Potenz der Feldstärke, vor.
3. Der Stark-Effekt verschwindet bei etwa 2000 V/cm.

## Einleitung

Die von J. Stark<sup>1)</sup> im Jahre 1913 experimentell gefundene Zerlegung der Wasserstofflinien ergab eine linear mit der Feldstärke wachsende Aufspaltung der einzelnen Serienglieder derart, daß die Komponentenabstände ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Abstandes sind, der der Feldstärke proportional ist. Als Aufspaltungsfaktor ergab sich nach ersten Messungen von Stark  $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Die ersten erfolgreichen theoretischen Arbeiten von K. Schwarzschild und P. Epstein<sup>2)</sup> lieferten für diesen Faktor die Größe

$$a = \frac{3 \cdot h}{8 \cdot \pi^2 \cdot e \cdot m \cdot c \cdot 300} = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1},$$

einen Wert, der durch spätere Präzisionsmessungen von Steubing und Kassner<sup>3)</sup> zu  $6,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  gut bestätigt wurde. Auch die aus der Theorie gezogene Folgerung, daß bei großen Feldstärken (größer als 100000 V/cm) ein Effekt zweiter und gegebenenfalls höherer Ordnung vorliegen müßte, konnte von Rausch v. Traubenberg und Gebauer<sup>4)</sup> nachgewiesen werden. Die nach der Wellenmechanik von Schrödinger<sup>5)</sup> weitergeführte Theorie stand in bester Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Messungen der vorgenannten beiden Autoren, und Schrödinger berechnete auch für die Intensitäten der Einzelkomponenten

<sup>1)</sup> J. Stark, Ann. Physik **43**, 965 u. 983 (1914).

<sup>2)</sup> P. S. Epstein, Ann. Physik **50**, 489 (1916).

<sup>3)</sup> L. Kassner, Z. Physik **81**, 346 (1933).

<sup>4)</sup> H. R. v. Traubenberg u. Gebauer, Z. Physik **54**, 307 (1929).

<sup>5)</sup> E. Schrödinger, Ann. Physik **80**, 437 (1926).



Werte, die sich größtenteils mit den Starkschen Angaben deckten. Dagegen sollte nach den Überlegungen von H. A. Kramers<sup>6)</sup> bei kleinen Feldstärken (kleiner als 1000 V/cm), in einem Gebiet also, wo die Stark-Effektaufspaltung von der Größenordnung der Feinstruktur der Wasserstofflinien wird, der lineare Effekt in einen quadratischen übergehen.

Schließlich hat R. Schlapp<sup>7)</sup> das Problem unter Zugrundelegung der aus der Wellenmechanik hervorgehenden Diracschen Theorie nochmals behandelt. Schlapp kam zu dem Ergebnis, daß man entweder einen Stark-Effekt der Feinstruktur oder eine Feinstruktur des Stark-Effektes erhält, je nachdem, ob die Stark-Effektaufspaltung kleiner oder größer als die Feinstrukturaufspaltung ist. Die Konsequenzen der Theorie hinsichtlich des letzten Einflusses, die in einer Rot- bzw. Violettverschiebung der Komponenten bestehen, sind von Steubing und Keil<sup>8)</sup> an  $H_\beta$  bestätigt worden. Kürzlich hat nun der eine von uns an anderer Stelle<sup>9)</sup> darauf hingewiesen, daß Gründe zu der Annahme vorliegen, daß der lineare Effekt unterhalb von 10000 V/cm bei der Näherung zu kleinen Feldstärken verschwinden müsse, und dies gab Veranlassung, genaue Messungen des Stark-Effektes unterhalb von 20000 V/cm in geeigneter Weise durchzuführen, da die bisher vorliegenden Arbeiten über den Stark-Effekt der Balmerlinien nur das Gebiet größerer Feldstärken behandeln.

### Untersuchungsmethode

Der Stark-Effekt wurde sowohl an  $H_\beta$  als auch an  $H_\gamma$  untersucht, um gegebenenfalls einen Einfluß der Anfangsquantenzahl feststellen zu können. Messungen an  $H_\alpha$  kamen wegen der zu kleinen absoluten Aufspaltung und der hier geringen Dispersion des benutzten Prismenspektrographen nicht in Frage. Da die genaue Bestimmung der Feldstärke als sehr wesentlich anzusehen war, schied die Lo-Surdo-Methode, die eine inhomogene Aufspaltung der Linien im anomalen Kathodenfall liefert, für die geplanten Untersuchungen aus. Es kam daher die Kanalstrahlenmethode von Stark zur Anwendung, und zwar bei transversaler Beobachtung, um neben den  $s$ -Komponenten auch die  $p$ -Komponenten zu erhalten, die wegen ihrer größeren absoluten Aufspaltung für Meßzwecke besser geeignet sind als die  $s$ -Komponenten. Weiter wurde die Senkrechtfeldanordnung verwendet, und zwar so, daß Kanalstrahlenrichtung, Feldrichtung und Beobachtungsrichtung senkrecht aufeinander stehen<sup>10)</sup>. In diesem Fall ist die Intensität der violetten und der roten Komponenten gleich groß und der verbreiternde Einfluß des Dopplereffektes auf ein Minimum beschränkt. Die Senkrechtfeldanordnung gestattet außerdem die Verwendung eines breiten Schlitzes in der Kathode und damit eine wesentliche Intensitätssteigerung, während im Falle des Parallelfeldes enge Sieblöcher für den Durchtritt der Kanalstrahlen verwendet werden müssen, um die von den Lochrändern ausgehenden störenden Inhomogenitäten des Feldes niedrig zu halten.

<sup>6)</sup> H. A. Kramers, Z. Physik **3**, 199 (1920).

<sup>7)</sup> R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. London **119**, 313 (1928).

<sup>8)</sup> W. Steubing u. A. Keil, Z. Physik **115**, 150 (1940).

<sup>9)</sup> W. Steubing, Z. Physik **125**, 423 (1949).

<sup>10)</sup> H. Mark u. R. Wierl, Z. Physik **53**, 526 (1929).

## Beschreibung der Apparatur

### a) Entladungsrohr

Anode und Kathode des benutzten Entladungsrohres wurden aus Aluminium gefertigt, weil die Zerstäubung dieses Metalles gering ist. Die Anode ist als zylindrischer, wassergekühlter Topf ausgebildet, der mit seinem oberen Rand in ein Rohr aus Jenaer Glas eingekittet wird. Das untere Ende dieses Rohres ist auf den ebenfalls zylindrischen Kathodentopf aufgekittet, der in seiner Mitte eine Bohrung zum Einsetzen der Feldanordnung enthält. Diese besteht aus zwei halbzyklindrischen Platten, die sich mit ihren ebenen Flächen gegenüberstehen. Ihr Abstand wird durch Quarzstifte fixiert, die mit Hilfe von Madenschrauben eingestellt werden können. Eine der beiden Feldplatten hat festen Kontakt mit dem geerdeten Kathodentopf. Die zweite ist isoliert angebracht, sie wird durch eine Messingfeder, welche in einem Isolierrohr aus Quarz durch den Topf hindurchgeführt wird, fest gegen die erste gedrückt. Die Feder dient gleichzeitig als Zuleitung der Feldspannung. Durch die halbzyklindrische Form der Feldplatten war eine Veränderung des Abstandes infolge Erwärmung ausgeschlossen. Der Abstand der Feldplatten wurde mittels Stahlzungen verschiedener Dicken auf 3% genau ausgemessen. Das Quarzrohr ist in eine Messingfassung eingekittet, die in den Kathodentopf eingeschraubt und mit Gummi abgedichtet wurde. Der Feldraum wird durch einen aufgeschraubten Deckel gegen den Entladungsraum verschlossen, der einen etwa 12 mm langen und 2 mm breiten Schlitz besitzt.

Eine zur Feldrichtung und zur Kanalstrahlenrichtung senkrechte Bohrung, die durch ein mit Gummiringen abgedichtetes Fenster aus Glas verschlossen wird, dient zur Beobachtung des Feldleuchtens. Der Kathodentopf wurde ebenfalls wassergekühlt. Um eine zu starke Erwärmung des Glasrohres, besonders in der Nähe der Anode zu vermeiden, wurde das Rohr außerdem durch einen Ventilator luftgekühlt. An der Kathode befindet sich weiter eine Bohrung für die Wasserstoffzuleitung, während am Entladungsrohr seitlich ein Ansatzstutzen für die Pumpe angebracht ist.

### b) Vakuumapparatur

Zur Evakuierung des Entladungsrohres diente eine zweistufige Quecksilberdiffusionspumpe. Als Vorpumpe wurde eine rotierende Kapselpumpe nach Gaede benutzt. Zwischen Entladungsrohr und Pumpe befand sich eine mit flüssiger Luft beschickte Kühlfalle. Dadurch wurden Quecksilberdämpfe vom Rohr ferngehalten, die bei Gegenwart von Luft Anlaß zu unerwünschten Oxydationen der Metallteile gaben. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und in ein Vorratsgefäß von etwa 1 l Rauminhalt unter Atmosphärendruck abgefüllt. Aus diesem strömte er durch ein Nadelventil, das durch drehbaren Schliff von außen reguliert werden konnte, in das Rohr. Es wurde stets mit strömendem Wasserstoff gearbeitet, da anderenfalls die Verunreinigungen, die durch Gasabgabe seitens der Metallteile während des Betriebes hervorgerufen werden, eine erhebliche Intensitätsminderung bewirken. Der Druck betrug etwa  $4 \cdot 10^{-2}$  mm und wurde mittels Mac-Leod-Manometer gemessen.

### c) Elektrische Anlage

Die für die Entladung erforderliche Hochspannung wurde mit einem offenen Eisenkernttransformator (220 V/60 kV) erzeugt. Da das Rohr im allgemeinen mit

einer Effektivspannung von 6000 V betrieben wurde, war eine Zwischentransformation der Netzspannung erforderlich. Sie wurde durch den Auto-Transformator eines Röntgenschlittisches der Firma Koch u. Sterzel bewirkt, der überdies eine bequeme Reguliermöglichkeit der Spannung bot. Die Gleichrichtung erfolgte durch ein Glüh-Ventil von Siemens-Reiniger unter Ausnutzung einer Phase. Die Heizspannung wurde von einem kleinen Eisentransformator (110 V/11,5 V) erzeugt und mittels Drosselwiderstand reguliert.

Zur Herstellung der Feldspannung diente bei höheren Feldstärken ein 3000 V-Generator von Siemens & Schuckert, dessen Spannung durch Änderung der Felderregung variiert werden konnte. Die Spannung wurde durch einen Kondensator ( $8 \mu\text{F}$ , 3000 V) stabilisiert. Bei niedrigen Feldstärken ( $< 6000 \text{ V/cm}$ ) wurde an Stelle des Generators eine Hochspannungsbatterie in Kästen von je 100 Volt benutzt, die eine besondere Konstanz der Spannung gewährleistete. In der Feldleitung befanden sich ein  $1000 \Omega$ -Widerstand aus Silit und eine Drahtsicherung, um Kurzschlüsse im Feld und damit eine Beschädigung der Feldplatten zu verhindern. Die Feldspannung wurde mittels Mavometer und Hochohm-Präzisionswiderstand gemessen und durch ein Braunsches Elektrometer kontrolliert. Zur Messung von Hauptentladungs- und Feldstrom dienten zwei weitere Mavometer.

#### d) Optischer Teil

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Steinheil-Spektrographen *GH* Typ *B* in der Dreiprismenmontierung aus Glas gemacht. Um eine möglichst große Dispersion zu erzielen, wurde eine langbrennweitige Kameralinse ( $f = 1600 \text{ mm}$ ) verwendet. Das Kollimatorobjektiv besitzt eine Brennweite von 650 mm. Das theoretische Auflösungsvermögen berechnet sich nach der Formel

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = -a \frac{dn}{dz}$$

( $a$  Gesamtbasislänge,  $n$  Brechungsindex des Glases) zu etwa 25–30000.

Die Dispersion machte unter den gewählten Einstellungsbedingungen bei  $H_\beta$  5,55 Å/mm bei  $H_\gamma$  3,01 Å/mm aus. Das Feldleuchten, aus dem durch eine in den Beobachtungstubus eingesetzte Blende ein mittleres Gebiet von etwa 4 mm Höhe ausgeblendet worden war, wurde durch einen Kondensor ( $f = 3,5 \text{ cm}$ ) im Verhältnis 1:2 verkleinert auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Durch Zwischenschaltung eines Kalkspats von 4 cm Dicke, dessen optische Achse senkrecht auf der Strahlrichtung stand, wurden das parallel und das senkrecht zur Feldrichtung polarisierte Bild des Feldleuchtens auf dem Spalt völlig getrennt. Bei der Einstellung des Spektrographen wurde auf volle Ausleuchtung der Kameralinse sowohl im  $p$ -Bild als auch im  $s$ -Bild geachtet. Intensitätsgleichheit ließ sich jedoch wegen der ungleichen Schwächung der beiden Strahlenbündel infolge partieller Reflexion an den sechs Prismenflächen nicht erreichen.

Für die Aufnahmen standen nur die Agfa-Spektralplatte „Blau-Extrahart“ und die Phototechnische Platte *B* von Perutz zur Verfügung. Die erste besitzt im Gebiet von  $H_\gamma$  eine hinreichende Empfindlichkeit. Ihre langwellige Empfindlichkeitsgrenze liegt jedoch bei etwa 5000 Å, daher war ihre Empfindlichkeit bei  $H_\beta$  (4861 Å) nicht ausreichend. Der eingehende Vergleich beider Plattensorten auf Grund von Aufnahmen, die mit dem Eder-Hecht-Sensitometer durchge-

führt wurden, ergab für die Phototechnische Platte *B* im gesamten in Frage kommenden Wellenlängenbereich (4900–4300 Å) die größere Empfindlichkeit. Sie ließ sich durch geeignete Grünfiltervorbelichtung noch steigern. Als Entwickler wurde Metol-Hydrochinon verwendet.

### Durchführung der Untersuchungen

#### a) Bestimmung der Dispersion des Spektrographen

Die Teilkreiseinstellung des Spektrographen erfolgte so, daß  $H_{\beta}$  und  $H_{\gamma}$  gleichzeitig photographiert werden konnten. Nach richtiger Einstellung des Kollimators wurden mit Hilfe einer Hg-Spektrallampe von Leybold Justieraufnahmen gemacht. Kameraauszug und Kassettenneigung wurden bis zur optimalen Linienschärfe variiert. Die zur Festlegung der Dispersionskurve erforderlichen Linien lieferten die erwähnte Hg-Lampe, eine Cd-Spektrallampe gleicher Bauart sowie ein mit  $H_2$  und ein mit He gefülltes Geißlerrohr, beide mit Funkeninduktor betrieben. Als Dispersion ergab sich, wie schon bemerkt, 5,55 Å/mm bei  $H_{\beta}$  und 3,01 Å/mm bei  $H_{\gamma}$ .

#### b) Aufnahmen

Die Stark-Effektaufnahmen wurden sowohl bei Plusfeld als auch bei Minusfeld gemacht, zur Auswertung wurden jedoch nur die letzteren herangezogen, da sich bei Plusfeld Raumladungseinflüsse — kenntlich an zu geringer Aufspaltung und inhomogenem Linienbild — bemerkbar machten. Durch Änderung der Feldspannung wurde die Feldstärke im Bereich von 20 kV/cm bis 2 kV/cm variiert. Der Feldabstand war bei allen Aufnahmen unverändert  $0,875 \pm 0,025$  mm. Wegen der Kleinheit der angelegten Felder und der bekannten Unschärfe der Linienkomponenten beim Wasserstoff erhält man trotz der großen Dispersion nur eine Grobzerlegung der Linien. Die Expositionszeiten betrugen 3–6 Stunden. Es wurde streng auf Konstanz der Betriebsbedingungen, wie Entladungsspannung, Feldspannung, Gasdruck, geachtet. Der Gasdruck war im Entladungsraum und im Beobachtungsraum gleich groß und betrug, wie schon angeführt,  $4 \cdot 10^{-2}$  mm. Bei einer Entladungsspannung von etwa 6000 V war die Stromstärke etwa 35 bis 40 mA. Das Rohr gab daher eine recht gute Kanalstrahlenintensität. Variation des Drucks um 15% und der Entladungsspannung um etwa den gleichen Betrag zeigte keinerlei Einfluß auf die Aufspaltung. Der Feldstrom betrug durchschnittlich 2–3 mA. Eine Vergleichsaufnahme ohne Feld wurde mit geerdeter Feldplatte ausgeführt. Über die Ergebnisse der Aufnahmen wird unten berichtet.

#### c) Okulare Beobachtungen

Der verwendete Bombenwasserstoff war stark mit CO verunreinigt, was durch Ausfällen eines schwarzbraunen Niederschlages von  $PdCl_2(CO)$  bewiesen werden konnte. Um daher zu prüfen, ob CO oder andere gasförmige Kohlenstoffverbindungen (namentlich Kohlenwasserstoffe) einen Einfluß auf die Aufspaltung haben, wurde die Entladung durch längeren Betrieb bei abgestellter Pumpe absichtlich stark verunreinigt. Eine Änderung des Aufspaltungsbildes war jedoch nicht wahrzunehmen. Dasselbe negative Ergebnis trat bei der Anwesenheit von Quecksilberdampf auf, der durch Verdampfen von Quecksilber in einem seitlichen Ansatzstutzen der Wasserstoffleitung erzeugt wurde. Fremdgasbeimengungen haben somit keinen Einfluß auf den Aufspaltungseffekt.

Gelegentlich von Schwingungen im Rohr, die ein momentanes Zusammenbrechen des Feldes zur Folge haben, wurde bei okularer Beobachtung an  $H_\beta$  die unzerlegte Linie sichtbar. Sie lag stets unsymmetrisch zu den beiden Komponentenschwerpunkten, und zwar so, daß das Aufspaltungsbild als nach Violett verschoben aufgefaßt werden konnte. Diese Beobachtung stimmt qualitativ mit den von Steubing und Jäckel<sup>11)</sup> entdeckten Komponentenverschiebungen überein, die durch mechanische Stöße der Kanalstrahlen an vorgelegten Blenden hervorgerufen werden. In unserem Falle sind die Ränder des Kanalstrahlenschlitzes für den Effekt verantwortlich zu machen.

### Meßergebnisse

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte in der Weise, daß die Aufspaltung als Funktion der Feldstärke bestimmt wurde. Die Aufspaltung, d. h. der Abstand der Komponentenschwerpunkte, wurde mit einem Mikroskop ausgemessen, das  $\frac{1}{100}$  mm direkt abzulesen und  $\frac{1}{1000}$  mm zu schätzen gestattete. Bei Feldstärken  $< 4000$  V/cm ist auf den Platten keine Grobzerlegung mehr erkennbar. Der Betrag der Aufspaltung wurde in diesem Falle als Differenz der Linienbreiten mit und

Tabelle 1  
Aufspaltung des  $p$ -Bildes von  $H_\beta$

Aufn. Nr.	Feldst. $F$ V/cm	Aufsp. 2. $\lambda$ mm	Aufsp. 2. $\lambda$ Å	Aufsp. fakt $a$ $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $z = 8,61$	Aufsp. fakt $a$ $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $z = 10$
138	20000	1,110	6,26	7,68	6,61
140	19100	1,078	5,98	7,73	6,66
137	18600	0,994	5,52	7,28	6,27
136	17380	0,939	5,22	7,38	6,36
134	16000	0,887	4,92	7,58	6,53
133	14870	0,823	4,56	7,53	6,49
132	13600	0,743	4,12	7,43	6,40
139	13540	0,762	4,24	7,73	6,66
141	12800	0,667	3,70	7,09	6,10
131	12000	0,609	3,38	6,94	5,98
130	10520	0,530	2,92	6,84	
129	9610	0,452	2,52	6,44	
135	8800	0,452	2,52	7,04	
142	8230	0,393	2,18	6,50	
109	7660	0,330	1,86	5,96	
97	6840	0,278	1,54	5,56	
143	6460	0,302	1,68	6,40	
106	6080	0,259	1,44	5,81	
100	5840	0,241	1,34	5,66	
144	5490	0,250	1,38	6,20	
107	5080	0,221	1,22	5,91	
145	4660	0,174	0,96	5,07	
147	4320	0,142	0,78	4,43	
149	3900	0,095	0,52	3,30	
150	3510	0,070	0,38	2,66	
151	3090	0,048	0,26	2,06	
152	2700	0,010	0,06	0,54	
153	2120	0,007	0,04	0,44	

<sup>11)</sup> W. Steubing u. P. Jäckel, Z. Physik **90**, 112 (1934).

Tabelle 2  
Aufspaltung des  $p$ -Bildes von  $H_\gamma$ 

Aufn. Nr.	Feldst. $F$ V/cm	Aufsp. 2 $\lambda_2$ mm	Aufsp. 2 $\lambda_1$ Å	Aufsp. fakt $a$ $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $z = 14,82$	Aufsp. fakt $a$ $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $z = 18$
138	20000	3,130	9,42	8,46	6,97
137	18600	2,913	8,76	8,46	6,97
136	17380	2,789	8,40	8,68	7,15
134	16000	2,560	7,70	8,64	7,12
133	14870	2,411	7,26	8,75	7,21
139	13540	2,055	6,28	8,31	6,85
131	12000	1,834	5,52	8,25	6,80
130	10520	1,552	4,68	7,96	6,56
129	9610	1,306	3,92	7,31	6,02
128	8110	1,108	3,34	7,39	6,09
115	7310	0,922	2,78	6,81	
125	6450	0,816	2,46	6,84	
126	5950	0,695	2,10	6,31	
124	5490	0,619	1,86	6,09	
121	5030	0,557	1,68	5,98	
118	4460	0,465	1,40	5,63	
123	4180	0,331	1,00	4,30	
119	3920	0,243	0,74	3,36	
122	3670	0,183	0,56	2,72	
120	3380	0,106	0,32	1,68	
114	2800	0,059	0,18	1,15	
111	2070	0,037	0,12	1,04	

ohne Feld bestimmt. Zur Messung wurden sowohl bei  $H_\beta$  als auch bei  $H_\gamma$  nur die  $p$ -Komponenten herangezogen, die gegenüber den  $s$ -Komponenten den Vorteil der stärkeren Intensität und größeren absoluten Aufspaltung besitzen.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die erste Spalte gibt die Nummer der Aufnahme, die zweite die Feldstärke an. In der dritten Spalte ist die Aufspaltung, d. h. der Abstand des roten vom violetten Komponentenschwerpunkt in mm eingetragen, in der vierten ist derselbe in Å angegeben. Die fünfte Spalte enthält den aus der gemessenen Aufspaltung berechneten Aufspaltungsfaktor. Dabei ist für den Komponentenschwerpunkt, auf den bei der Messung eingestellt wird, diejenige Ordnungszahl eingesetzt worden, die sich bei Mittelbildung über die von Schrödinger<sup>12)</sup> angegebene Intensitätsverteilung der Stark-Effekt-komponenten ergibt ( $z = 8,61$  bei  $H_\beta$ ,  $z = 14,82$  bei  $H_\gamma$ ). In der letzten Spalte schließlich ist für die zehn höchsten Feldstärken ein zweiter Wert für den Aufspaltungsfaktor berechnet worden. Man erhält ihn, wenn man den Komponentenschwerpunkt mit der intensiven äußeren Komponente ( $p_{10}$  bei  $H_\beta$ ,  $p_{18}$  bei  $H_\gamma$ ) identifiziert. Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke ist sowohl für  $H_\beta$  als auch für  $H_\gamma$  graphisch dargestellt worden (Abb. 1 und 2). Die Meßpunkte wurden zeichnerisch durch eine Kurve interpoliert. Außerdem ist in beiden Abbildungen als gestrichelte Gerade die dem theoretischen Aufspaltungsfaktor  $a = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  und der Intensitätsverteilung von Schrödinger entsprechende Aufspaltung eingezeichnet.

Aus dem Kurvenverlauf ist dreierlei zu entnehmen:

1. Die Aufspaltung liegt bei  $H_\beta$  von 8000 V/cm an aufwärts, bei  $H_\gamma$  von etwa 6000 V/cm an aufwärts über der theoretischen Aufspaltung.

<sup>12)</sup> E. Schrödinger, l. c.



2. Sowohl bei  $H_{\beta}$  als auch bei  $H_{\gamma}$  setzt von etwa 5000 V/cm an abwärts ein stärkerer als linearer Abfall der Aufspaltung mit der Feldstärke ein.

3. Bei etwa 2000 V/cm ist für beide Linien keine Aufspaltung mehr vorhanden.

### Diskussion der Ergebnisse

Der Fehler in der Feldstärkenbestimmung setzt sich aus dem Fehler der Abstandsmessung und dem Fehler der Spannungsmessung zusammen. Erster beträgt maximal  $\pm 3\%$ , letzter maximal  $\pm 5\%$ , so daß der Gesamtfehler jedenfalls unterhalb  $\pm 8\%$  liegt. Die Streuung der Meßwerte ist durch den bei der Plattenausmessung entstehenden Fehler bedingt. Sie beträgt für den linearen Teil der Kurven maximal  $\pm 10\%$ . Der Fehler in den Feldstärken, bei denen Abweichungen vom theoretischen Wert der Aufspaltung bzw. stärkerer als linearer Abfall der Aufspaltung mit der Feldstärke einsetzt, dürfte daher jedenfalls kleiner als  $\pm 18\%$  sein. Dagegen ist der Wert für die untere Grenze der Aufspaltung (2000 V/cm) schätzungsweise um  $\pm 50\%$  unsicher, wie eine Betrachtung des unteren, schwach geneigten Teiles der Aufspaltungskurven zeigt.

Es muß zunächst überraschen, daß die Meßwerte der Aufspaltung bei höheren Feldstärken, d. h. von 6000 bzw. 8000 V/cm an, über den nach der Theorie berechneten liegen und entsprechend sich zu große Werte für den Aufspaltungsfaktor ergeben, doch ist zu beachten, daß es in diesem ganzen Untersuchungsgebiet unmöglich ist, die einzelnen Komponenten getrennt zu messen, da sie infolge ihrer Unschärfe zusammenfließen und die Meßpunkte den summierten Schwärzungen von wenigstens zwei Komponenten entsprechen, deren Intensität verschieden und eine Funktion der Feldstärke ist. Bei größeren Feldstärken, etwa von 20000 V/cm an, d. h. sobald sich die Komponenten getrennt messen lassen, entspricht die Neigung der Einzelkomponenten bzw. die Größe des Aufspaltungsfaktors dem von der Theorie geforderten Wert.

Der Verlauf der Aufspaltungskurven unterhalb von 5000 V/cm läßt sich annähernd als eine quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke deuten. Die Fein-

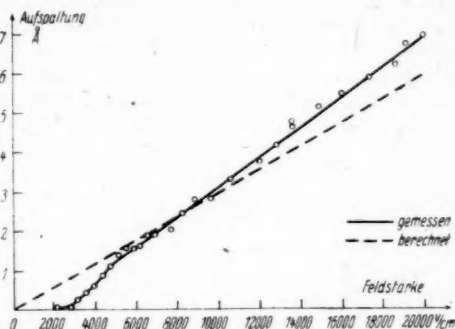


Abb. 1. Aufspaltung des  $p$ -Bildes von  $H_{\beta}$

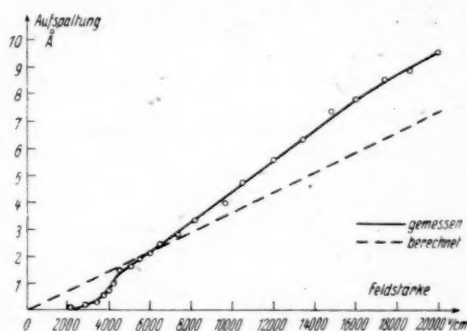


Abb. 2. Aufspaltung des  $p$ -Bildes von  $H_{\gamma}$

strukturaufspaltung, von deren Einfluß auf die Linienbreite abgesehen werden kann, da sie auch bei der feldfreien Linie auftritt und also bei der Differenzbildung Linienbreite mit Feld minus Linienbreite ohne Feld eliminiert wird, beträgt bei  $H_\beta$  0,08 Å, bei  $H_\gamma$  0,06 Å. Die gemessenen Aufspaltungen bewegen sich also mit Ausnahme der beiden niedrigsten Feldstärken 2700 und 2120 V/cm bei  $H_\gamma$  im Gebiet oberhalb der Feinstrukturaufspaltung. In der Arbeit von Kramers<sup>13)</sup> wird dagegen erst bei Feldern, deren Einfluß kleiner als die Feinstrukturaufspaltung ist, eine quadratische Wirkung der Feldstärke berechnet.

Das Verschwinden der Aufspaltung bei 2000 V/cm scheint im Widerspruch zu stehen zu einer Arbeit von Gebauer<sup>14)</sup>, in der eine Aufspaltung von  $H_\beta$  bei 1600 V/cm und von  $H_\gamma$  bei 900 V/cm angegeben wird. Gebauer bestimmte jedoch die Feldstärken indirekt aus der Grobzerlegung unter der Voraussetzung der Linearität des Stark-Effektes bis zu beliebig kleinen Feldern, während wir die sehr wesentliche Feldstärkenbestimmung durch eine Spannungsmessung und eine Abstandsmessung in einem homogenen Feld ausführten. Die tatsächlichen Feldstärken bei Gebauer dürften daher über den angegebenen Werten liegen. Auch ist die in der Arbeit verwendete Dispersion (5,7 Å/mm bei  $H_\gamma$ ) viel zu gering, um über den Abfall der Aufspaltung bei kleinen Feldstärken sichere Aussagen zu machen.

<sup>13)</sup> H. A. Kramers, l. c.

<sup>14)</sup> R. Gebauer, Z. Physik 109, 85 (1938).

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1949.)

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindener Weg 74  
für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer

Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 42 30 97

Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781  
(1) Paul Dönhaupt, Köthen L 61 Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446